[Э]КСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ОСАДКА В ПЛОСКОМ КАПИЛЛЯРЕ

И. Б. Афанасьев и О. М. Тодес

В предыдущей работе [1] был детально рассмотрен вопрос о распро[стр]анении осадка и возникновении пересыщения продукта реакции [вза]имно диффундирующих реагирующих растворов в плоском капил[ля]ре в зависимости от способа внесения затравки в капилляр. Вели[чи]на q в случае Б (начальное соприкосновение растворов у одного из [ко]нцов капилляра), определяющая количество осаждающегося компо[нен]та реакции на единице длины капилляра в единицу времени, имеет [ви]д:

$$q = \frac{(u_0 + v_0)^2 e^{-2m^2} \cdot 2k}{\pi t (M^2 + 4k)^{3/2}} > 0, \quad (1)$$

[гд]е u_0 и v_0 — начальные концентрации соответственно внешнего и вну[тре]ннего компонентов реакции, k — произведение растворимости про[ду]кта реакции, t — время, а

$$m = \frac{x}{2\sqrt{D_v t}} \quad (2)$$

переменная величина (x — координата вдоль оси капилляра, D_v — [ко]эффициент диффузии внутреннего компонента реакции) и

$$M = u - v = u_0 - (u_0 + v_0)\Phi(m) \quad (3)$$

[Φ] (m) — интеграл вероятности).

Выражение (1) было получено для частного случая равных коэффи[ци]ентов диффузии компонентов реакции и стехиометрических коэффи[ци]ентов уравнения химической реакции, равных единице. Величина q [пр]и некотором значении $m = m_m$, определяемом в случае Б выра[же]нием:

$$\Phi(m_m) = \frac{1}{1+\alpha} \quad (4)$$

[$\left(\alpha\right.$] $\left. = \frac{v_0}{u_0}\right)$, имеет максимум, резкость которого возрастает с уменьшением k, [т.] е. с уменьшением растворимости продукта реакции (§ 3, рис. 14* [1]).

В другом частном случае полностью нерастворимого осадка продукта [ре]акции ($k = 0$, § 2, [1]), при неравных коэффициентах диффузии компо[не]нтов реакции, «скорость» продвижения границы осаждения m_0 в за[ви]симости от отношения начальных концентраций компонентов реакции [α] $= \frac{v_0}{u_0}$ и отношения их коэффициентов диффузии $\delta = \frac{D_v}{D_u}$ определена вы[ра]жением (§ 2, уравнение (11), [1]):

$$\alpha\sqrt{\delta} = \frac{1 - \Phi(m_0)}{\Phi(m_0\sqrt{\delta})} e^{-m_0^2(\delta-1)} \quad (5)$$

[(с]м. рис. 7б [1]).

---

* На всех рисунках [1] оси абсцисс ошибочно обозначены через mv вместо m_v. [В] дальнейшем везде индекс v у переменной m_v будет опущен.

Последнее выражение (5) при $\delta = 1$ совпадает с выражением (4), ч[то] позволяет из выражения (5) находить скорость продвижения максиму[ма] осаждения продукта реакции (q) при различных соотношениях коэфф[и]циентов диффузии компонентов реакции δ и считать $m_m = m_0$.

При наблюдении распространения осадка продукта реакции в пло[с]ком капилляре, при отсутствии в нем затравки, граница малораствор[и]мого осадка будет продвигаться со «скоростью», определяемой выраж[е]нием (5), так как самопроизвольная кристаллизация продукта реакци[и] будет происходить в месте наибольшего пересыщения раствора. После[д]нее, очевидно, будет совпадать с местом максимума величины q п[ри] наличии заранее внесенной в капилляр затравки. Таким образом, оди[н] из путей экспериментальной проверки полученных зависимостей распр[о]странения осадка малорастворимого продукта реакции состоит в изм[е]рении координаты x_0 границы осадка, с течением времени продвигаю[]щейся вдоль плоского капилляра со «скоростью» $m_0 = \frac{x_0}{2\sqrt{D_v t}} = \text{cons}[t]$.

Для измерений были применены плоские капилляры, образованные двум[я] склеенными полированными стеклами. Зазор между стеклами не превышал 0,2 м[м], ширина колебалась в пределах от 4 до 8 мм, дл[и]на около 80 мм. Резервуар для внешнего комп[о]нента, соединенный с одним концом капилляр[а], имел объем около 5 см³. Указанные размеры пр[и]мененных в опытах капилляров обеспечили в[ы]полнение условий, сформулированных в задач[е]: а) зазор между стеклами капилляра вместе [с] строго горизонтальной установкой капилляра и[с]ключал возможность затекания растворов в резул[ь]тате различия их плотностей, т. е. позволи[л] осуществить чисто диффузионное смешение реаг[и]рующих растворов; б) объем резервуара по сра[в]нению с объемом капилляра позволил сохраня[ть] постоянной величину начальной концентраци[и] внешнего компонента у начала капилляра, с одно[й] стороны, и равенство нулю концентрации вну[т]реннего компонента реакции в резервуаре,— с др[у]гой; в) выбранная длина капилляра достаточн[а] для того, чтобы можно было считать постоянно[й] начальную концентрацию внутреннего компонен[та] на конце капилляра, так как время распростр[а]нения осадка до конца капилляра можно счита[ть] бесконечно большим по сравнению с временем опыта (измерения концентрации внутреннего ко[м]понента реакции в капилляре подтвердили выпол[]нение этого условия); г) подсчет объема осадка [в] капилляре показывает, что изменение свободно[го] сечения капилляра в результате осаждения пр[о]дукта реакции не превышает 5%, и, следовател[ь]но, появление осадка в капилляре не долж[но] сильно сказываться на процессе диффузии комп[о]нентов реакции.

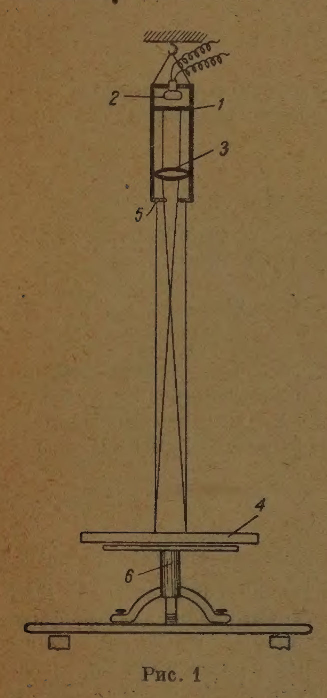


Рис. 1

Для строго горизонтальной установки морбл[и]тового зеркала, на котором помещались капилляр[ы], было применено следующее устройство (рис. 1): н[а]несенный на матовом стекле 1 черной тушью кре[ст] и освещенный лампочкой 2, фокусировался линзой 3 после отражения от морбли[]тового зеркала 4 на нижнюю сторону белой диафрагмы 5. Все детали (1, 2, 3, [5]) были укреплены в трубе из прессшпана, которая подвешивалась к потолку н[а] высоте около 2 м. Для фиксирования определенного положения трубы, на мор[]блитовое зеркало ставилась достаточно широкая кювета с ртутью, от поверхност[и] которой и происходило отражение пучка света. При этом на диафрагме отмечало[сь] положение изображения креста при отражении от заведомо горизонтальной по[]верхности ртути. Сняв кювету с ртутью, отраженное от зеркала изображен[ие] креста приводили к отметкам на диафрагме при помощи уравнительных винто[в], которыми был снабжен столик 6 с расположенным на нем зеркалом.

Заполненный раствором внутреннего компонента капилляр заклеивался менд[е]леевской замазкой и помещался на миллиметровую бумагу, находящуюся на гор[и]зонтально установленном морблитовом зеркале. В момент наливания раствор[а]

ешнего компонента в резервуар отмечалось время начала опыта. Координата аницы осадка x_0 отсчитывалась от начала капилляра по миллиметровой бумаге, которой находился капилляр. Размытость границы осадка не требовала больей точности измерения x_0.

Измерение продвижения границы осаждения произведено для малостворимых солей $BaCrO_4$ и $CuCrO_4$ при взаимной диффузии растворов aCl_2 и K_2CrO_4, $CuSO_4$ и K_2CrO_4. Для производства необходимых растов для указанных компонентов реакции коэффициенты диффузии их риняты постоянными, как екоторые усредненные ачения табличных данлх для $BaCl_2$ и $CuSO_4$; ля K_2CrO_4 принято также редненное значение кофициента диффузии, поученное из наших измеений. В приведенных ние таблицах эксперименальных результатов укаины принятые значения эффициентов диффузии омпонентов, а также казаны возможные преелы для их отношения. Концентрации компонентов даны в молях на итр, x_0 — в см, t — в часах. В качестве примера результатов измеия продвижения границы осаждения x_0 вдоль капилляра в табл. 1 риведены данные четырех опытов по осаждению $BaCrO_4$ при диффузии аствора $BaCl_2$ в раствор K_2CrO_4. Приведенные данные нанесены на рафик рис. 2.

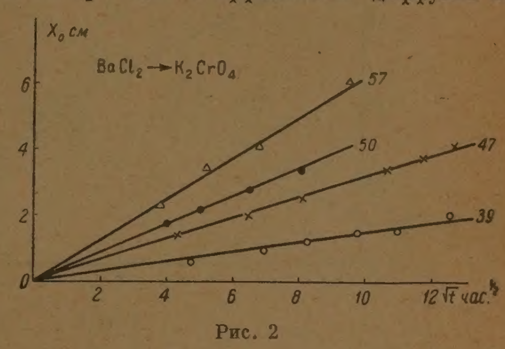


Рис. 2

Таблица 1

пыт № 39	x_0, см	0,6	1,0	1,2	1,5	1,6	2,0
$u_0=0,05$	t, час.	22,5	48	69	96	120	160
$v_0=0,05$ $a=1$	$\frac{x_0}{\sqrt{t}}$	0,132	0,144	0,144	0,150	0,144	0,158
пыт № 47	x_0, см	1,4	2,0	2,55	3,4	3,8	4,2
$u_0=0,2$	t, час.	18,5	42,5	66,5	114,5	138,5	162,5
$v_0=0,05$ $a=0,25$	$\frac{x_0}{\sqrt{t}}$	0,326	0,307	0,307	0,318	0,322	0,328
пыт № 50	x_0, см	1,85	2,2	2,8	3,45		
$u_0=0,1$	t, час.	16	25	42	65		
$v_0=0,01$ $a=0,1$	$\frac{x_0}{\sqrt{t}}$	0,462	0,440	0,432	0,430		
пыт № 57	x_0, см	2,3	3,4	4,1	6,1		
$u_0=0,5$	t, час.	15	26,5	46	90		
$v_0=0,01$ $a=0,02$	$\frac{x_0}{\sqrt{t}}$	0,595	0,602	0,605	0,641		

Ниже (табл. 2—5) приводятся полученные экспериментальные значения m_0 для четырех серий опытов. Сопоставление этих данных с теорией дано на рис. 3—6, где сплошными кривыми нанесены теоретические зависимости согласно выражению (5).

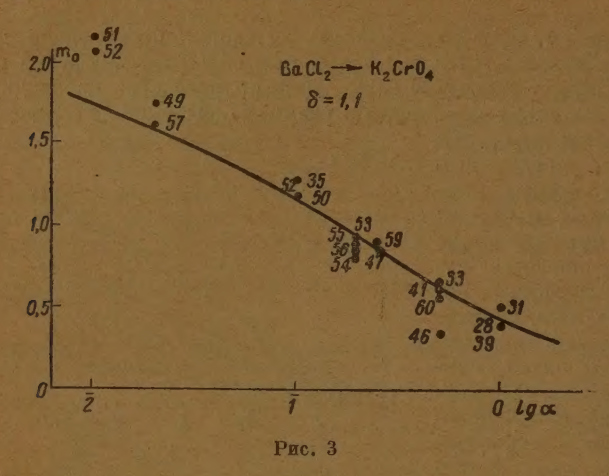


Рис. 3

Серия 1. Осаждение $BaCrO_4$.
Внешний компонент (u) $BaCl_2$; $D_u = 0{,}8 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.
Внутренний компонент (v) K_2CrO_4; $D_v = 0{,}9 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.
Возможные пределы δ: 1—1,3.

Таблица 2 (рис. 3)

	№ опыта	u_0	v_0	$\frac{x_0}{\sqrt{t}}$ $\frac{\text{см}}{\text{час.}^{1/2}}$	m_0
$\alpha = 1$	39	0,05	0,05	0,148	0,411
$\alpha = 0$	31	0,1	0,1	0,189	0,526
	28	0,05	0,05	0,146	0,406
$\alpha = 0{,}5$	46	0,2	0,1	0,195	0,342
$\lg \alpha = \bar{1},7$	41	0,1	0,05	0,227	0,631
	33	0,1	0,05	0,240	0,666
	60	0,1	0,05	0,215	0,596
$\alpha = 0{,}25$	47	0,2	0,05	0,318	0,894
$\lg \alpha = \bar{1},4$	59	0,2	0,05	0,326	0,905
$\alpha = 0{,}2$	53	0,5	0,1	0,344	0,956
$\lg \alpha = \bar{1},3$	54	0,5	0,1	0,294	0,818
	55	0,5	0,1	0,332	0,924
	56	0,5	0,1	0,316	0,879
$\alpha = 0{,}1$	35	0,5	0,05	0,446	1,30
$\lg \alpha = \bar{1},0$	50	0,1	0,01	0,441	1,23
	58	0,5	0,05	0,437	1,21
$\alpha = 0{,}02$	49	0,5	0,01	0,639	1,77
$\lg \alpha = \bar{2},3$	57	0,5	0,01	0,598	1,66
$\alpha = 0{,}01$	51	0,5	0,005	0,820	2,28
$\lg \alpha = \bar{2},0$	52	0,5	0,005	0,772	2,14

Серия. 2. Осаждение $BaCrO_4$.
Внешний компонент (u) K_2CrO_4; $D_u = 0{,}9 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.
Внутренний компонент (v) $BaCl_2$; $D_v = 0{,}8 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.
Возможные пределы δ : 0,75 — 1,0.

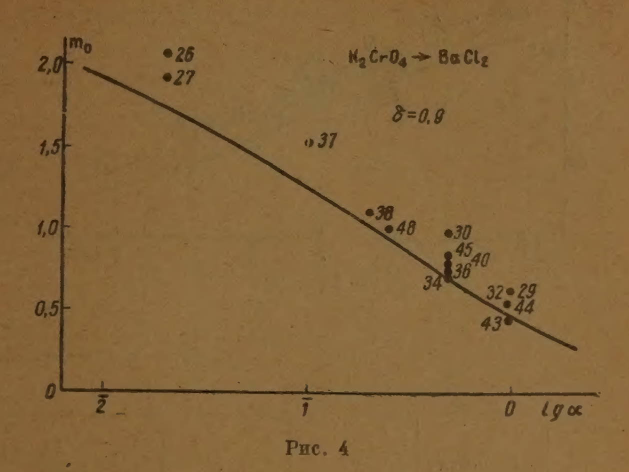


Рис. 4

Таблица 3 (рис. 4)

	№ опыта	u_0	v_0	$\frac{x_0}{\sqrt{t}}$ $\frac{\text{см}}{\text{час.}^{1/2}}$	m_0
$\alpha = 1$	43	0,2	0,2	0,158	0,465
$\lg\alpha = 0$	44	0,2	0,2	0,202	0,565
	32	0,1	0,1	0,217	0,638
	29	0,05	0,05	0,218	0,641
$\alpha = 0{,}5$	30	0,1	0,05	0,343	1,01
$\lg\alpha = \bar{1},7$	34	0,1	0,05	0,248	0,729
	36	0,1	0,05	0,259	0,762
	40	0,1	0,05	0,278	0,818
	45	0,2	0,1	0,298	0,875
$\alpha = 0{,}25$ $\lg\alpha = \bar{1},4$	48	0,2	0,05	0,351	1,03
$\alpha = 0{,}2$ $\lg\alpha = \bar{1},3$	38	0,5	0,1	0,385	1,13
$\alpha = 0{,}1$ $\lg\alpha = \bar{1},0$	37	0,5	0,05	0,533	1,57
$\alpha = 0{,}02$	26	0,5	0,01	0,708	2,08
$\lg\alpha = \bar{2},3$	27	0,5	0,01	0,664	1,95

Серия 3. Осаждение $CuCrO_4$.
Внешний компонент (u) $CuSO_4$; $D_u = 0{,}45 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.
Внутренний компонент (v) K_2CrO_4; $D_v = 0{,}9 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.
Возможные пределы δ : 1,6 — 2,3.

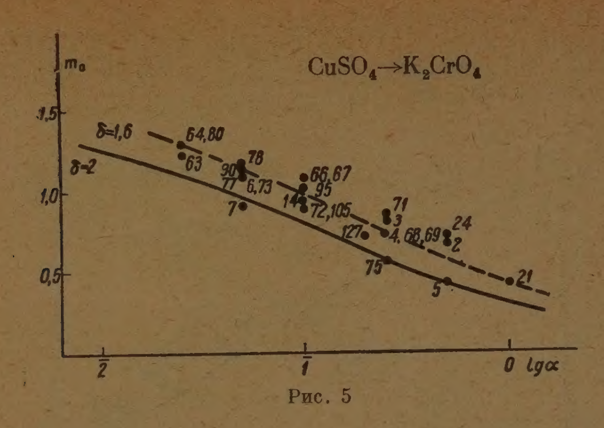


Рис. 5

Таблица 4 (рис. 5)

	№ опыта	u_0	v_0	$\frac{x_0}{\sqrt{t}}$ $\frac{\text{см}}{\text{час.}^{1/2}}$	m_0
$\alpha = 1$; $\lg\alpha = 0$	21	0,1	0,1	0,150	0,417
$\alpha = 0,5$	2	0,2	0,1	0,251	0,698
$\lg\alpha = \bar{1},7$	5	0,2	0,1	0,156	0,434
	24	0,1	0,05	0,253	0,703
$\alpha = 0,25$	3	0,2	0,05	0,300	0,835
$\lg\alpha = \bar{1},4$	4	0,2	0,05	0,273	0,760
	68	0,2	0,05	0,270	0,750
	69	0,2	0,05	0,265	0,740
$\alpha = 0,2$; $\lg\alpha = 1,3$	71	0,5	0,1	0,301	0,836
$\alpha = 0,1$	66	0,2	0,02	0,399	1,11
$\lg\alpha = \bar{1},0$	67	0,2	0,02	0,399	1,11
	72	0,2	0,02	0,327	0,91
	74	0,2	0,02	0,331	0,95
	95	0,2	0,02	0,370	1,03
	105	0,5	0,05	0,323	0,90
$\alpha = 0,05$	6	0,2	0,01	0,398	1,105
$\lg\alpha = \bar{2},7$	7	0,2	0,01	0,324	0,90
	73	0,2	0,01	0,398	1,11
	77	0,2	0,01	0,404	1,12
	78	0,2	0,01	0,411	1,14
	90	0,2	0,01	0,413	1,14
$\alpha = 0,025$	80	0,2	0,005	0,468	1,3
$\lg\alpha = \bar{2},4$	63	0,2	0,005	0,439	1,24
	64	0,2	0,005	0,468	1,30

Серия 4. Осаждение $CuCrO_4$.
Внешний компонент (u) K_2CrO_3; $D_u = 0,9 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.
Внутренний компонент (v) $CuSO_4$; $D_v = 0,45 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.
Возможные пределы $\delta : 0,45 - 0,6$.

Таблица 5 (рис. 6)

	№ опыта	u_0	v_0	$\frac{x_0}{\sqrt{t}}$ $\frac{\text{см}}{\text{час.}^{1/2}}$	m_0
$\alpha = 0{,}5$	22	0,1	0,05	0,202	0,795
$\lg\alpha = \bar{1},7$	25	0,2	0,1	0,253	1,0
	91	0,1	0,05	0,243	0,96
	92	0,1	0,05	0,285	1,12
$\alpha = 0{,}25$, $\lg\alpha = \bar{1},4$	18	0,2	0,05	0,312	1,26
$\alpha = 0{,}1$	74	0,2	0,02	0,429	1,69
$\lg\alpha = \bar{1},0$	96	0,2	0,02	0,379	1,49
	106	0,5	0,05	0,433	1,71
$\alpha = 0{,}05$, $\lg\alpha = \bar{2},7$	17	0,2	0,01	0,550	2,16

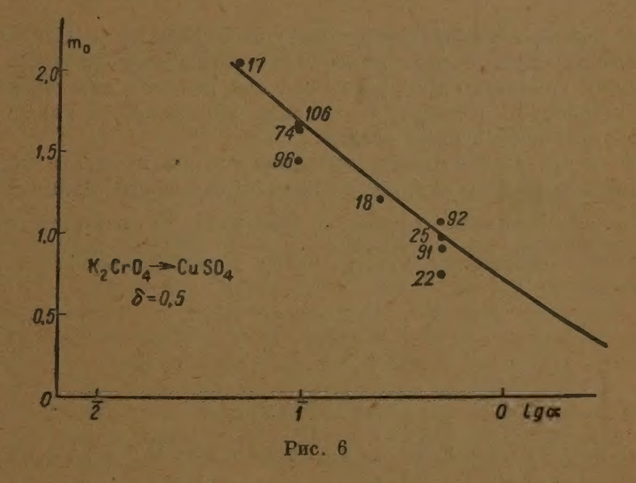


Рис. 6

Из рис. 2, очевидно, следует постоянство величины $\frac{x_0}{\sqrt{t}}$ в течение всего опыта, что свидетельствует о диффузионном характере процесса и совпадает с известными результатами наблюдения распространения периодического осадка. Во всех приведенных четырех сериях опытов этот результат также имел место.

Разброс экспериментальных точек при одних и тех же значениях α следует отнести к моменту начала опыта, так как не всегда удавалось подать раствор внешнего компонента в резервуар так, чтобы соприкосновение его с раствором внутреннего компонента произошло одновременно по всей ширине капилляра (особенно в случаях широких капилляров), в результате чего начальный фронт осадка не всегда получался прямым. В дальнейшем фронт осадка довольно быстро выравнивался. Не исключено также влияние колебаний температуры (20° ± 3°) на разброс точек.

Отклонение некоторых экспериментальных точек (*51*, *52* рис. 3; *26*, *27*, *37* рис. 4) от теоретической кривой, вполне удовлетворительно сов-

падающей с экспериментальными данными в случае осаждения $BaCrO_4$ объясняется зависимостью значений коэффициентов диффузии компонентов реакции от концентрации раствора.

В случае осаждения $CuCrO_4$ (рис. 5, 6) ход экспериментальных точек также совпадает с ходом теоретической кривой. Смещение всех точек выше сплошной кривой (рис. 5) связано с неправильным выбором коэффициентов диффузии компонентов реакции: теоретическая кривая (пунктирная), построенная при $\delta = 1{,}6$, вполне удовлетворительно согласуется с опытными данными.

В некоторых опытах, протекавших продолжительное время при больших концентрациях внешнего компонента реакции, наблюдалась граница растворения осадка, медленно продвигавшаяся вдоль капилляра вслед за границей осаждения. Эти наблюдения подтверждают справедливость теоретического предположения о наличии границы растворения [1].

В случае осаждения $CuCrO_4$ наблюдалось периодическое осаждение.

Выводы

1. Показана возможность применения плоского капилляра для производства количественных измерений при взаимной диффузии реагирующих растворов.
2. На примере малорастворимых солей $BaCrO_4$ и $CuCrO_4$ экспериментально доказана справедливость теоретических расчетов скорости продвижения границы осаждения продукта реакции при взаимной диффузии компонентов реакции в плоском капилляре, а также существование границы растворения осадка.
3. При непрерывном распространении осадка продукта реакции скорость кристаллизации его не оказывает заметного влияния на чисто диффузионное протекание процесса: величина $\frac{x_0}{\sqrt{t}}$ остается постоянной.
4. Описан оптический метод строго горизонтальной установки поверхности.

Поступила
13.VII.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Б. Афанасьев, Я. Б. Зельдович и О. М. Тодес, Журн. физ. химии, 23, 156, 1949.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИИ И ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЕЕ ПРОДУКТА В ПЛОСКОМ КАПИЛЛЯРЕ

П. Б. Афанасьев и О. М. Тодес

В одной из предшествующих работ [1] было показано, что при некоторой скорости подачи затравки в плоском капилляре возникает пересыщение раствора продукта реакции взаимно диффундирующих реагирующих компонентов. Экспериментальным измерением «скорости» продвижения границы осадка продукта реакции

$$m_0 = \frac{x_0}{2\sqrt{D_v t}} \tag{1}$$

при отсутствии в капилляре затравки для малорастворимых солей была доказана [2] справедливость теоретически полученного выражения для этой скорости

$$\alpha = \frac{1-\Phi(m_0)}{\sqrt{\delta}\,\Phi(m_0\sqrt{\delta})}\,e^{-m_0^2(\delta-1)}, \tag{2}$$

где $\alpha = \frac{v_0}{u_0}$ — отношение начальных концентраций внутреннего и внешнего компонентов реакции, $\delta = \frac{D_v}{D_u}$ — отношение их коэффициентов диффузии, $\Phi(m)$ — интеграл вероятности. Значение m_0 определяет место максимума величины q, характеризующей скорость осаждения продукта реакции на единице длины капилляра. В этом месте при $m = m_0$ функция $M = u - v$, определяемая соотношением (3.14) из [1], равна нулю, и согласно (3.15) [1] в этом месте значения концентраций обоих компонентов оказываются одинаковыми в случае стехиометрических коэффициентов, равных единице. Это обстоятельство позволяет найти распределение концентраций обоих компонентов реакции в третьей области впереди распространяющегося осадка при $\delta \neq 1$. Решения уравнений диффузии для компонентов реакции:

$$u = c_1\Phi(m\sqrt{\delta}) + c_2, \tag{3}$$

$$v = c_3\Phi(m) + c_4$$

должны удовлетворять следующим граничным условиям

$$\text{при } x = \infty \qquad m = \infty,\ \Phi(m) = 1;\ u = 0;\ v = v_0,\ c_2 = -c_1;$$

$$\text{при } x = x_0 \qquad m = m_0,\ \Phi(m) = \Phi(m_0);\ u = v = \sqrt{k};\ c_4 = v_0 - c_3; \tag{4}$$

откуда получаем

$$u = c_1[\Phi(m\sqrt{\delta}) - 1], \tag{5}$$

$$v = v_0 + c_3[\Phi(m) - 1],$$

где

$$c_1 = \frac{\sqrt{k}}{\Phi(m_0\sqrt{\delta}) - 1}$$

и

$$c_3 = \frac{\sqrt{k} - v_0}{\Phi(m_0) - 1}. \quad (6)$$

Составив согласно (3) и (6) величину произведения концентраций в третьей области uv, легко найти относительное пересыщение раствора продукта реакции $\varkappa$ в этой области впереди осадка:

$$\varkappa = \frac{uv}{k} - 1 = \frac{v_0}{\sqrt{k}} \frac{\Phi(m\sqrt{\delta}) - 1}{\Phi(m\sqrt{\delta}) - 1} \cdot \frac{\Phi(m_0) - \Phi(m) + \frac{\sqrt{k}}{v_0}[\Phi(m) - 1]}{\Phi(m_0) - 1}, \quad (7)$$

которое оказывается пропорциональным вводимому нами коэффициенту концентрации внутреннего компонента $n = \frac{v_0}{\sqrt{k}}$. На рис. 1 дан вид кривых пересыщения для трех значений δ при $m_0 = 0,4$ и $m_0 = 1$. Значение n принято равным 100.

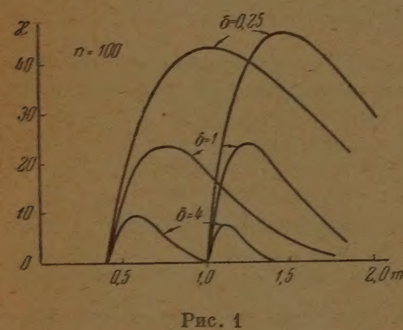


Рис. 1

Дополнительная экспериментальная проверка полученного распределения концентраций компонентов реакции и пересыщения раствора продукта ее впереди распространяющегося осадка может быть произведена непосредственным измерением концентрации компонентов реакции в плоском капилляре впереди осадка.

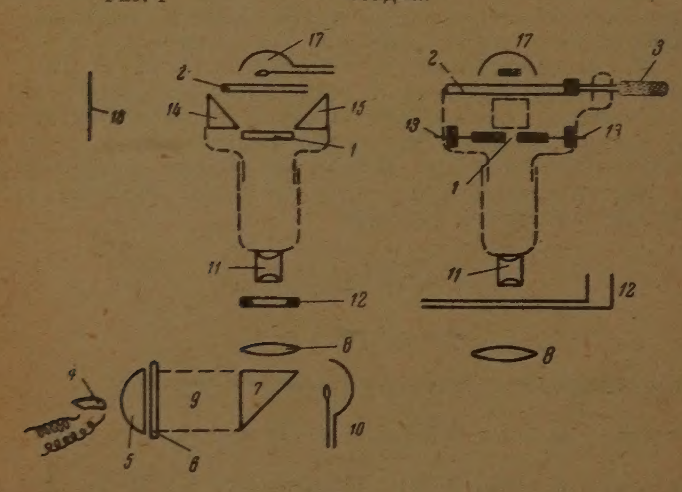


Рис. 2

Измерение концентрации в тонком слое раствора по поглощению света удалось выполнить только для иона CrO_4'', который являлся одним из компонентов реакции образования осадков $BaCrO_4$ и $CuCrO_4$. Стеклянный капилляр и стеклянная оптика

волили измерять поглощение только в видимой части спектра. Ион CrO_4'' имеет таточно высокий коэффициент поглощения при длине волны $\lambda = 436\ m\mu$ ($\lg \varepsilon = 3$). тиона, дающего с CrO_4'' малорастворимый осадок и обладающего достаточным для ерения коэффициентом поглощения в видимой части спектра, подобрать не уда-ь. Для измерения концентрации CrO_4'' был использован инструментальный микро-п с подвижным координатным столиком, у которого вместо окуляра в тубус ла вставлена специальная насадка с щелью *1* (рис. 2), и серым оптическим кли-*2*, перемещаемым микрометрическим винтом *3*. Источником света служила тная дуга *4* мощностью 600 W. После конденсора *5* и синего фильтра *6* свет п, собранный в узкий пучок линзой *8*, падал на капилляр *12*. Другой пучок от же дуги падал непосредственно после светофильтра на вакуумный фотоэлемент который регистрировал интенсивность падающего света. Свет, прошедший через тый участок поглощающего слоя раствора в капилляре *12* (положение капил-ра на столике микроскопа было фиксировано), при помощи объектива *11* на-авлялся на щель *1*, ширина которой регулировалась при помощи гаек *13*, заде-нных в корпус насадки. При измерении концентрации раствора призмы *14* и *15* нимали положение, указанное на рисунке, свет в этом случае падал на оптический ин и далее на регистрирующий фото-емент *17* того же типа, что и первый. Для блюдения за осадком в капилляре и фото-афирования его призмы *14* и *15* могли ть передвинуты в положение над щелью, результате чего свет падал или на экран или на фотопленку (фотокамера на рис. 2 указана). Щель *1*, перпендикулярная оси пилляра, позволяла вырезать достаточно кую полосу света. При измерении концент-ции раствора ширина щели соответство-ла обычно 0,4—0,5 мм ширины объекта. ремещением координатного столика можно ло измерять концентрацию раствора по ей длине капилляра.

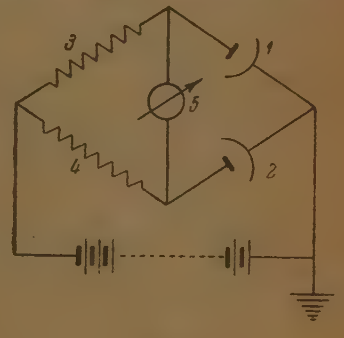


Рис. 3

Электрическая часть установки соот-тствует нулевому методу сравнения тенсивностей двух пучков света при ком-нсации поглощения в растворе поглощением оптического клина, положение кото-го было проградуировано на концентрацию иона CrO_4''. Работа схемы ясна из рис. 3.

Горизонтальность установки капилляра достигалась устройством, исанным в работе [2], при помощи уравнительных винтов микроскопа.

При помощи описанной установки был измерен коэффициент диффузии $_2CrO_4$. Для этого плоский капилляр наполнялся водой, а внешним омпонентом являлся раствор K_2CrO_4 известной начальной концентра-ии. Из полученных кривых распределения концентрации K_2CrO_4 в ка-лляре в различные моменты времени был рассчитан коэффициент диф-узии. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

u моль/л	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	
$D \cdot 10^5$ см²/сек	0,80	0,826	0,82	0,834	0,849	$u_0 = 0,2$ моль/л
$D \cdot 10^5$ см²/сек	1,10	1,01	0,97	0,942	0,942	$u_0 = 0,1$ моль/л

При осаждении $CuCrO_4$ в случае диффузии раствора $CuSO_4$ в рас-вор K_2CrO_4 было произведено измерение концентрации внутреннего компонента K_2CrO_4 впереди распространяющегося осадка. Во всех опы-ах было снято распределение концентрации K_2CrO_4 в различные мо-енты времени. Пример полученных кривых приведен на рис. 4 сплош-ными линиями. Пунктирными линиями дано распределение концентраций

внутреннего компонента без учета удаления иона CrO_4'' из раство[р]а в результате осаждения продукта реакции для тех же моментов вр[е]мени. Большое расхождение этих последных кривых с эксперимента[ль]ными кривыми указывает на невозможность пренебрегать изменением ко[н]центрации компонентов р[е]акции в результате оса[ж]дения ее продукта, ч[то] принималось некоторым[и] авторами при рассмотр[е]нии вопроса о периодич[е]ском осаждении (см., н[а]пример, работы Морзе [ ] и Хука [4]).

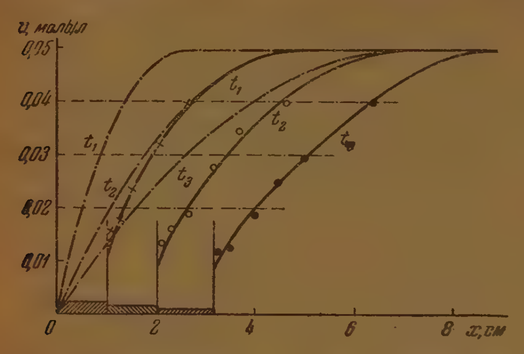


Рис. 4. Опыт № 69. $t_1 = 17$ час.; $t_2 = 67{,}5$ час.; $t_3 = 141$ час.

Для приведения пол[у]ченных эксперимента[ль]ных данных к получе[н]ному теоретическому ра[с]пределению концентраци[й] $v(m)$ (5) и (6) из кривы[х] рис. 4 определяется зн[а]чение величины

$$m = \frac{x}{2\sqrt{D_v t}}$$

для некоторых определенных значений v. Найденные таким путе[м] экспериментальные значения $v(m)$ нанесены на рис. 5 для каждог[о] опыта точками, причем в опытах № 2 и 127 начальная концентраци[я]

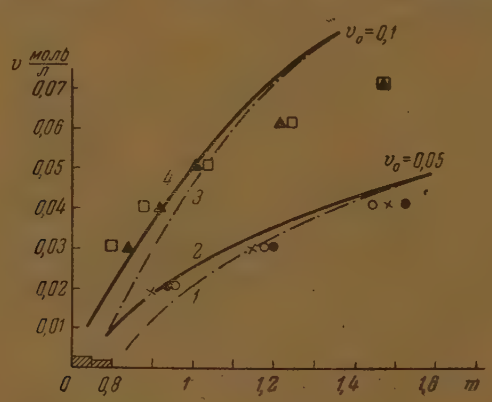


Рис. 5. Сплошные кривые — $k = 10^{-4}$, штрих-пунктир кривые — $k = 10^{-6}$; □ — 2, ▲ — 127, ○ — 68, ● — 69, × — 126

K_2CrO_4 была 0,1 моль/л, а в опытах № 68, 69, 126 $v_0 = 0{,}05$ моль/л. На этом же рисунке нанесены теоретические кривые распределени[я] концентраций внутреннего компонента, рассчитанные согласно (5) и (6)[,] причем значение m_0 взято из опыта. Ввиду того что точное значени[е] k для $CuCrO_4$ неизвестно, теоретические кривые построены для дву[х] значений k: кривые *1* и *3* для $k = 10^{-6}$, *2* и *4*—$k = 10^{-4}$.

Приведенное сопоставление экспериментальных и теоретических дан[]ных показывает вполне удовлетворительное совпадение теории и опыта для случая малых концентраций внутреннего компонента и несколько худшее совпадение для больших значений v, что является результатом зависимости коэффициента диффузии компонентов реакции от концентра-

раствора. Последнее обстоятельство теорией не учитывается. Для есчета экспериментальных данных для K_2CrO_4 коэффициент диффузии і принят равным $0,9 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, как некоторое усредненное значение зведенных выше результатов измерения.

2. Из теоретически рассчитанных кривых пересыщения раствора, никающего впереди распространяющегося вдоль капилляра осадка с. 1), напрашивается очевидный вывод о возможности периодического ждения продукта реакции. Если принять, что вероятность самопро-ольного образования зародышей в растворе растет с увеличением ресыщения раствора, то из кривых пересыщения следует, что эта веро-ость наибольшая в местах максимума возникающего пересыщения, орый находится на неко-ом расстоянии от уже обра-авшегося ранее осадка. Гра-ца последнего x_0 продви-тся вдоль капилляра с не-торой определенной скоро-ью m_0, а место максимума ресыщения x_m впереди осад-продвигается со скоростью

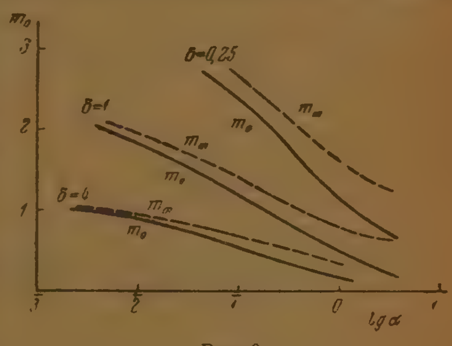


Рис. 6

$$m_m = \frac{x_m}{2\sqrt{D_v t}}, \qquad (8)$$

торая может быть легко най-на из условия

$$\left.\frac{d(uv)}{dm}\right|_{m=m_m} = 0.$$

эдставив сюда выражения для концентраций по (5) и (6) и произведя фференцирование, получим

$$\Phi(m_m) + [\Phi(m_m\sqrt{\delta}) - 1]\frac{e^{m_m^2(\delta-1)}}{\sqrt{\delta}} = \frac{\frac{\sqrt{k}}{v_0} - \Phi(m_0)}{\frac{\sqrt{k}}{v_0} - 1}. \qquad (10)$$

ри достаточно большом коэффициенте концентрации внутреннего компо-ента $n = \frac{v_0}{\sqrt{k}}$, т. е. при $v_0 \gg \sqrt{k}$, будем окончательно иметь

$$\Phi(m_m) + [\Phi(m_m\sqrt{\delta}) - 1]\frac{e^{m_m^2(\delta-1)}}{\sqrt{\delta}} = \Phi(m_0). \qquad (11)$$

Построив графически зависимость $m_m(m_0)$ согласно (11) и пользуясь рафической зависимостью $m_0(\lg\alpha)$ (см. [1] рис. 7б), легко построить ависимость $m_m(\lg\alpha)$, которая изображена на рис. 6 пунктирными ли-иями. На этом же рисунке нанесена сплошными линиями зависимость $n_0(\lg\alpha)$.

При заданных значениях $\alpha = \frac{v_0}{u_0}$ и $\delta = \frac{D_v}{D_u}$ величины m_0 и m_m оста-отся постоянными и, следовательно,

$$\frac{m_m}{m_0} = \frac{x_m}{x_0} = P = \text{const} \qquad (12)$$

(рис. 7), что выражает собой закон геометрической прогрессии межд наслоениями осадка продукта реакции при периодическом его осаждени если считать, что следующее наслоение образуется в месте максимум пересыщения, возникающего в капилляре перед предыдущим уже обра зовавшимся наслоением. Полученный результат — закон возрастающе геометрической прогрессии, которому подчиняются расстояния межд наслоениями осадка при его периодическом осаждении, экспериментальн наблюдался ранее различными авторами, главным образом, при наблю дении периодического осаждения в гелях. Отсутствие в этих работа достаточно полных данных значениях коэффициентов диф фузии компонентов реакции гелях и сильное влияние спо соба приготовления геля и ег возраста на протекание процес са распространения осадка н позволяют провести количест венного сопоставления теории и опыта. Количественных на блюдений по распространени осадка продукта реакции водной среде никто не произ водил.

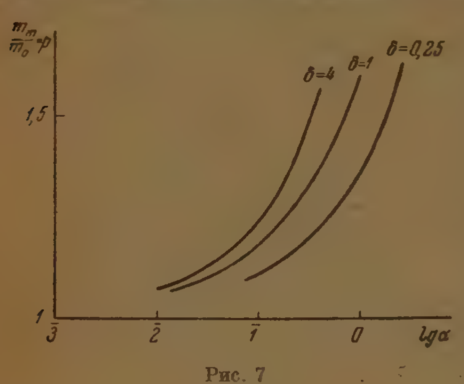


Рис. 7

Нами были произведены ко личественные измерения расстояний между наслоениями осадка при периодическом осаждении $CuCrO_4$. Четкая и воспроизводимая периодичность осаждения наблюдается при диффузии раствора $CuSO_4$ в раствор K_2CrO_4 в некотором интервале значений α (фото 1 и 2). В этом случае образуются достаточно резко ограниченные слои плотного осадка, состоящего из множества мелких кристаллов. Промежутки между наслоениями всегда были свободны от осадка. При перемене компонентов местами периодическое осаждение $CuCrO_4$ наблюдалось не регулярно, слои образуются недостаточно четкие и промежутки между ними обычно были заполнены отдельными кристаллами более крупными, чем в слоях (фото 3 и 4). Добиться воспроизводимости было трудно. В случае осаждения $BaCrO_4$ периодичность не наблюдалась.

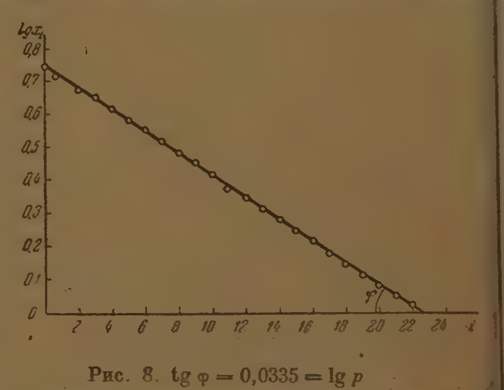


Рис. 8. $\operatorname{tg} \varphi = 0{,}0335 = \lg p$

В случае справедливости закона геометрической прогрессии для расстояний между наслоениями простые алгебраические преобразования приводят к линейной зависимости логарифма координаты слоя осадка x_i от его номера i. Логарифм знаменателя прогрессии $\lg P$ оказывается при этом равным тангенсу угла наклона прямой $\lg x_i(i)$. Производя измерения координат слоев при помощи инструментального микроскопа с точностью до 0,01 мм и строя указанную зависимость, определялся знаменатель прогрессии P в случаях периодического осаждения $CuCrO_4$ при диффузии раствора $CuSO_4$ в раствор K_2CrO_4. Пример такого построения приведен на рис. 8 для опыта № 6, где точками обозначены экспериментально полученные величины координат наслоений осадка.

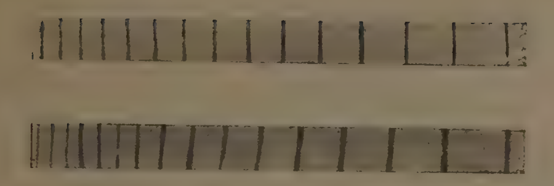


Фото 1. Наслоения $CuCrO_4$. Внешний компонент $CuSO_4$. Увеличение 2



Фото 3. Наслоения $CuCrO_4$. Внешний компонент K_2CrO_4. Увеличение 2



Фото 2. Наслоения $CuCrO_4$. Внешний компонент $CuSO_4$. Увеличение около 80



Фото 4. Слой осадка $CuCrO_4$. Внешний компонент K_2CrO_4. Увеличение около 80

Результаты остальных опытов по определению знаменателя прогрес-ии сведены в табл. 2 и нанесены на рис. 9 в зависимости от отношения ачальных концентраций компонентов реакции.

Таблица 2

α = 0,1		α = 0,05		α = 0,025	
№ опыта	P	№ опыта	P	№ опыта	P
66	1,09	6	1,08	64	1,075
67	1,083	73	1,072	80	1,083
70	1,07	77	1,082		
		78	1,089		
		90	1,092		

Теоретическая кривая, нанесенная на рис. 9, рассчитана по (11) при редположении, что осаждение последующего слоя осадка происходит местах максимума пересыщения, возникшего впереди образовавшегося оследнего слоя.

Таким образом эксперимент подтвердил справедливость закона гео-етрической прогрессии для расстояний между наслоениями периодиче-

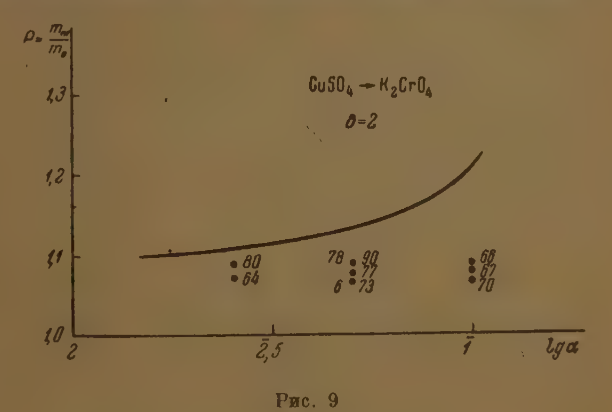


Рис. 9

ского осадка для малорастворимых солей. Однако, как это следует из рис. 9, величина знаменателя прогрессии оказалась не зависящей от отношения начальных концентраций компонентов реакции α. Экспериментальные значения P меньше теоретических. Это указывает на то, что следующий слой осадка образуется не в месте максимума пересыщения, а несколько ближе к предыдущему слою. Из этого следует, что самопроизвольное образование центров кристаллизации зависит не только от величины пересыщения раствора, но и от промежутка времени, в течение которого находится раствор при данном пересыщении. Эти промежутки времени, очевидно, больше для мест, более близких к образовавшемуся слою, чем для места максимума пересыщения. Отсюда следует, что при образовании периодических наслоений осадка скоростью кристаллизации продукта реакции нельзя пренебрегать, как это было сделано при теоретическом рассмотрении вопроса распространения осадка, и оказалось справедливым приближением при расчете скорости продвижения границы осаждения и распределения концентраций компонентов реакции (см. [2]).

Периодическое осаждение продукта реакции есть, следовательно, результат определенного сочетания скоростей кристаллизации продукта реакции и диффузии реагирующих компонентов. Оптимальные условия для возникновения периодического осаждения могут быть найдены только при известной зависимости скорости кристаллизации от пересыщения раствора, что к настоящему времени еще недостаточно изучено.

В заключение необходимо отметить, что изложенный в наших сообщениях метод диффузионного смещения двух реагирующих компонентов реакции в плоском капилляре может оказаться весьма полезным при изучении вопроса о зависимости скорости образования центров кристаллизации от пересыщения раствора, так как этот метод позволяет получать определенные высокие пересыщения раствора, что вместе с изучением образующегося осадка продукта реакции может привести к решению указанного вопроса. Подробное изложение метода можно найти в диссертации [5].

Выводы

1. Измерен коэффициент диффузии K_2CrO_4.

2. Измерена концентрация внутреннего компонента реакции в плоском капилляре при образовании осадка малорастворимого продукта реакции, чем еще раз показана справедливость изложенной теории распространения осадка и возникновения пересыщения впереди него.

3. Теоретически и экспериментально подтвержден вывод о справедливости закона возрастающей геометрической прогрессии для расстояний между наслоениями осадка при его периодическом распределении.

4. Экспериментально показано, что возникновение периодического осаждения продукта реакции при взаимной диффузии реагирующих компонентов есть результат определенного сочетания скоростей диффузии реагирующих компонентов и скорости кристаллизации продукта реакции.

5. Указано на возможность применения метода диффузионного смещения реагирующих компонентов реакции в плоском капилляре для получения определенных высоких пересыщений в растворах.

Поступила
13.VII.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Б. Афанасьев, Я. Б. Зельдович, О. М. Тодес, Журн. физ. химии, 23, 156, 1949.
2. П. Б. Афанасьев, О. М. Тодес, Журн. физ. химии 25, 1277, 1951.
3. Morse u. Pierce, ZS. phys. Chem., 45, 589, 1903.
4. A. V. Hook, Journ. Phys. Chem., 44, 751, 1940; 45, 879, 1941.
5. П. Б. Афанасьев, Диффузионный метод создания определенных высоких пересыщений в растворах, Диссертация. Ленингр. ин-т точной механики и оптики, 1950.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА МОНОСЛОЯХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

3. ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАННЫХ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК НА РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ СЕРЕБРА

М. А. Герович и Р. И. Каганович

В сообщении 2 было показано, что при взаимодействии между ионами ребра, адсорбированными на монослое жирной кислоты, и молекулами следней образуется бимолекулярная пленка, состоящая из элементарных ячеек нейтрального серебряного мыла.

В настоящей работе было исследовано поведение смешанных пленок тава — омега-бромдодеканкарбоновая кислота + пальмитиновая кисга — на растворах, содержащих ионы серебра. При этом мы полагали, о такое исследование, как это вытекает из приведенных ниже рассужний, может дать ценные сведения для проверки выдвинутых в предыдуй работе предположений относительно структуры бимолекулярной енки.

Относительно поверхностных свойств омега-бромдодеканкарбоновой слоты известно из работ одного из нас [1, 2], что, будучи реализована иде мономолекулярной пленки, она обусловливает на границе раствор—здух высокий отрицательный скачок потенциала (~900 mV), возникаюй благодаря ориентации связи C—Br. Однако эти пленки чрезвычайно устойчивы из-за наличия электрических отталкивательных сил, действущих между одинаково ориентированными группами C—Br. Добавлее к омега-бромкислоте незамещенной жирной кислоты делает эту пленку гойчивой, так как при этом происходит удаление групп C—Br друг от уга и ослабление отталкивательных сил между ними. При этом отрицаьный потенциал такой смешанной пленки убывает по мере увеличения оцентного содержания незамещенной жирной кислоты в смеси. Так, пример, смешанная пленка состава 50% омега-бромдодекановой кисты + 50% пальмитиновой кислоты дает поверхностный потенциал, вный — 180 mV.

Если такую смешанную пленку нанести на нейтральный или слабо слый раствор азотнокислого серебра, то на основании данных предыщей работы можно ожидать и в этом случае образования бимолекулярй пленки. Однако следует иметь в виду, что молекулы омега-бромдодеинкарбоновой кислоты на растворах азотнокислого серебра омыляются бразованием молекул омега-оксидодеканкарбоновой кислоты, обладаюих более гидрофильными свойствами по сравнению с молекулами омегаомкислоты или незамещенной жирной кислоты. Из этого следует, что разование бимолекулярной пленки в этом случае облегчается, так как огружение в растворе более гидрофильной молекулы осуществляется меньшей затратой энергии. Это последнее обстоятельство должно определть структуру смешанной бимолекулярной пленки, состоящей из нижнего оя молекул серебряной соли омега-оксидодеканкарбоновой кислоты, бращенных связью C—OH в раствор, и верхнего слоя молекул пальмитата ребра, обращенных неполярным концом (углеводородной цепью) в воздух.

Потенциал такой смешанной бимолекулярной пленки не может, как случае бимолекулярной пленки жирной кислоты, быть равным нулю,

а должен иметь положительное значение в связи с тем, что положительный конец диполя С—ОН находится ближе к поверхности раздела.

Таким образом, если наше рассуждение относительно образования структуры смешанной бимолекулярной пленки указанного выше состава правильно, то, кроме уменьшения площади наполовину, должно наблюдаться изменение поверхностного потенциала от отрицательного значения (соответствующего смешанной мономолекулярной пленке) до положительного значения (соответствующего смешанной бимолекулярной пленке).

Экспериментальная часть

Были сняты кривые поверхностный потенциал — площадь и давление — площадь смешанных пленок состава омега-бромдодеканкарбоновая кислота + пальмитиновая кислота и омега-окситетрадеканкарбоновая кислота + пальмитиновая кислота с различным процентным содержанием омега-соединения (10, 25, 50 и 75%) на растворе $1 \cdot 10^{-3}$ азотнокислого серебра + $1 \cdot 10^{-5}$ *N* серной кислоты.

Как и в предыдущей работе, измерение поверхностного потенциала производилось при помощи радиоактивного зонда по методу А. Н. Фрумкина, а двухмерное давление при помощи крутильных весов, прикрепленных к стеклянной ванне, в которую помещался исследуемый раствор. Измерение производилось следующим образом: на предварительно очищенную поверхность исследуемого раствора наносился бензольный раствор исследуемой смеси, и после некоторой выдержки, при постепенном сжатии образовавшейся пленки, измерялись поверхностный потенциал и давление.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерения поверхностного потенциала и двухмерного давления смешанной пленки состава 50% омега-бромдодеканкарбоновой кис-

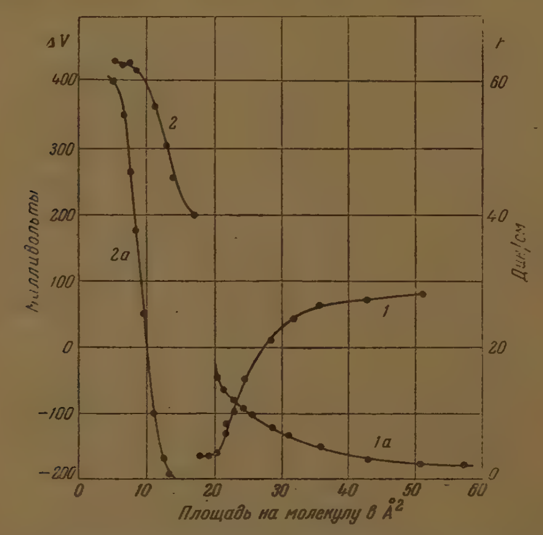


Рис. 1. Кривые зависимости поверхностного потенциала и давления для смешанных пленок состава — 50% омега-бромдодеканкарбоновой кислоты + 50% пальмитиновой кислоты, кривая *1а*—давления и *1*—потенциала на 10^{-5} *N* H_2SO_4; кривая *2а*—давления и *2*—потенциала на растворе $1 \cdot 10^{-5}$ *N* $H_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ *N* $AgNO_3$

лоты + 50% пальмитиновой кислоты на $1 \cdot 10^{-5}$ *N* серной кислоте, в зависимости от площади на молекулу представлены на рис. 1 в виде кривых *1* и *1а*.

з кривой потенциал—площадь (1) видно, что при уменьшении площади нциал переходит от положительных к отрицательным значениям и площади, равной 20 Å^2, соответствующей разрушению мономолекуюй пленки, достигает предельной величины — 170 mV. Форма кривой ение — площадь указывает на расширенное состояние смешанной ки, что обусловлено наличием отталкивательных сил. Если эту смесь сти на тот же раствор, к которому прибавлено азотнокислое серебро нцентрации $1 \cdot 10^{-3}$ N, то наблюдается довольно быстрое уменьшение

ис. 2. Схематическое изображение структуры смешанной бимолекулярной ленки, образованной под влиянием ионов серебра (при 50% содержании омега-соединения в смеси)

ицательного значения поверхностного потенциала, что, очевидно, цетельствует о разрушении мономолекулярной смешанной пленки. і последующем, после некоторой выдержки, сжатии пленки наблюется резкий рост положительного потенциала, достигающего предельэ значения, равного +420 mV при площади на молекулу, приблизительравной половине площади соответствующей мономолекулярной пленке эной кислоты. Это изменение потенциала при сжатии пленки характеуется **кривой *2* на рис. *1*.**

Найденное путем интерполяции $F - s$ кривой точное значение площади молекулу при нулевом давлении равно 11 Å^2, т. е. половине площади, имаемой молекулой жирной кислоты в мономолекулярной пленке.

Таким образом, на основании анализа приведенных выше $E - s$ и $F - s$ вых можно считать, что высказанное выше предположение относльно образования смешанной бимолекулярной пленки полностью твердилось. Происходящий под влиянием ионов серебра переход от юмолекулярной смешанной пленки, указанного выше состава, к смеиной бимолекулярной пленке и структуру последней можно представь, как это изображено на рис. 2.

Далее были сняты $E - S$ и $F - S$ кривые для смешанных пленок с разным содержанием омега-бромкислоты в смеси на 10^{-5} N серной кислоте отсутствии и в присутствии ионов серебра. Для смешанной пленки тава 25% омега-бромдодеканкарбоновой кислоты +75% пальмитиноі кислоты такие кривые приведены на рис. 3.

Сравнение кривых потенциал — площадь и давление — площадь (кри- *1* и *1a* рис. 3), снятых для смеси с 25% содержанием омега-бромкислоты $1 \cdot 10^{-5}$ N серной кислоте, не содержащей ионов серебра, с соответ-

ствующими кривыми, снятыми на том же растворе для смеси с 50% содерж-нием омега-бромкислоты (кривые *1* и *1a* рис. 1), показывает, что уменьш-ние концентрации омега-соединения приводит к повышению положите-ного значения поверхностного потенциала и уплотнению смешанной пл-ки. Сравнение же $E - s$ и $F - s$ кривых, снятых на растворе $1 \cdot 10^{-5}$ серной кислоты $+ 1 \cdot 10^{-3}$ N азотнокислого серебра, для смешанной пл-ки с 25% (кривые *2* и *2a* рис. 3) с кривыми для смешанной пленки с 50% содержанием омега-бромкислоты (кривые *2* и *2a* рис. 1) обнаружив-

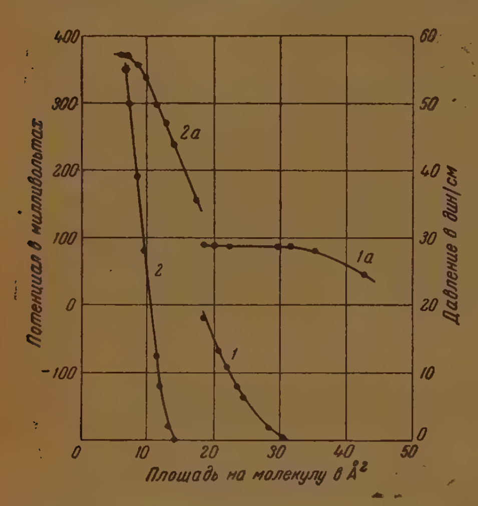


Рис. 3. Кривые зависимости поверхностного потенциала и давления для смешанных пленок состава—25% омега-бромдодеканкарбоновой кислоты+75% пальмитиновой кислоты: Кривая *1*—давления и *1a*—потенциала на $1 \cdot 10^{-5}$ $N\,H_2SO_4$; кривая *2*—давления и *2a*—потенциала на растворе $1 \cdot 10^{-5}$ N H_2SO_4+ $+1 \cdot 10^{-3}$ N $AgNO_3$

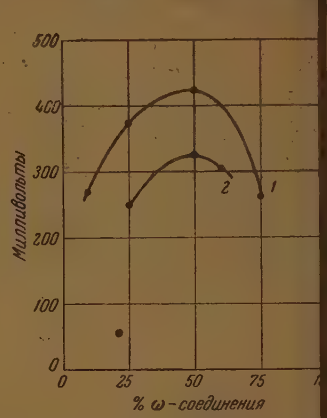


Рис. 4. Зависимость предельного з-чения поверхностного потенци-смешанной бимолекулярной пл-ки от процентного содержания о-га-соединения в смеси. Кри-*1*—для пленки состава—омега-бр-додеканкарбоновая кислота+па-митиновая кислота; кривая *2*—д-пленки состава—омега-окситетра-канкарбоновая кислота+пальми-новая кислота

понижение положительного значения потенциала при уменьшении ко-центрации омега-соединения в смеси, в то время как величина площади-молекулу остается неизменной, равной половине площади, характерн-для мономолекулярной пленки.

Приведенные в табл. 1 данные, характеризующие зависимость величи-предельного поверхностного потенциала пленки от процентного содерж-ния омега-соединения в смеси, показывают, что понижение потенциа-смешанной пленки на растворах, содержащих ионы серебра, имеет ме-также при концентрациях омега-соединения, превышающих 50%.

Таблица 1

Содержание омега-соединения в смешанной пленке в %	Предельн. поверхн. потенциал
10	+ 270
25	+ 370
50	+ 418
75	+ 360

Построенная на основании данных табл. 1 $E - c$ кривая (рис. 4 кривая-имеет явно выраженный максимум в точке, соответствующей 50% содерж-нию омега-соединения.

Наличие максимума на кривой, выражающей зависимость потен-ла от концентрации омега-соединения, в смешанной пленке легко яснить с точки зрения выдвинутых нами представлений об образовании олекулярных смешанных пленок.

Максимальное значение поверхностного потенциала для случая, когда ло молекул омега-соединения в смеси равно 50%, обусловлено предель- заполнением нижнего слоя бимолекулярной пленки омега-оксикис-ы молекулами, образовавшимися в результате омыления омега-бром-лоты, как это показано на рис. 2.

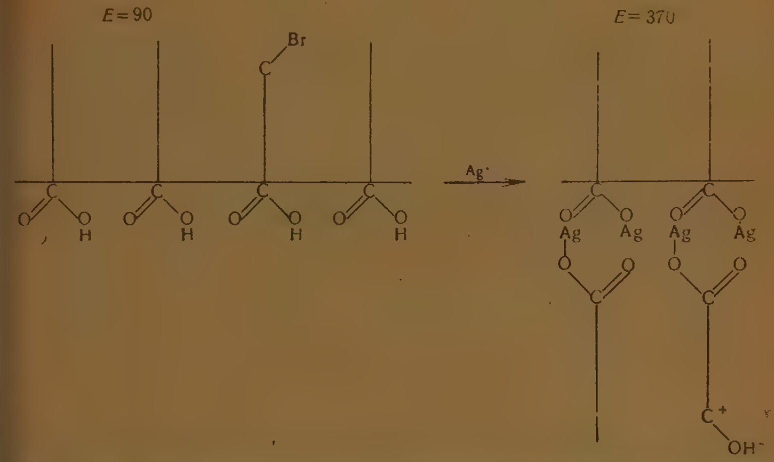


Рис. 5. Схематическое изображение структуры смешанной бимолекулярной пленки при содержании омега-бромсоединения, равном 25%

Естественно, что уменьшение концентрации омега-соединения в смеси жно приводить к снижению поверхностного потенциала, так как в этом учае плотность ориентированных положительным концом к поверх-сти раздела диполей С—ОН в нижнем слое бимолекулярной пленки еньшается (рис. 5). Снижение поверхностного потенциала смешанной енки при переходе к более высоким (чем 50%) содержаниям омега-единения объясняется тем, что при этом нижний слой бимолекулярной енки оказывается заполненным ориентированными молекулами омега-единения, а избыточное (сверх 50%) количество молекул должно ориентиваться в верхнем слое, снижая результирующую величину дипольного мента (рис. 6).

Выше при рассмотрении превращения мономолекулярной смешанной енки в бимолекулярную под влиянием адсорбированных в поверхност-м слое ионов серебра мы исходили из предположения о том, что на рас-орах азотнокислого серебра происходит омыление группы С—Br с обра-ванием группы С—ОН.

Для доказательства справедливости такого предположения были сняты — *s* и *F* — *s* кривые для смешанных пленок состава — омега-окситетра-капкарбоновая кислота + пальмитиновая кислота с 25, 50 и 75% содер-анием омега-соединения. Кривые, полученные в результате этих опытов, рактерны для бимолекулярных пленок.

Приведенная на рис. 4 кривая *2*, характеризующая зависимость пре-льного значения поверхностного потенциала от концентрации омега-сисоединения в смеси, обнаруживает ход, аналогичный кривой *1* (рис. 4), ражающий ту же зависимость для омега-бромсоединения, и имеет мак-имум также в точке, соответствующей 50% смеси. Таким образом резуль-

таты этих определений могут служить доказательством правильности с[д]
ланного нами предположения.

Как видно из сравнения кривых *1* и *2* рис. 4, последняя сдвинута в с[то]
рону меньших потенциалов, в среднем приблизительно на 100 mV, ч[то],
повидимому, объясняется недостаточной чистотой применявшейся оме[га-]
окситетрадеканкарбоновой кислоты.

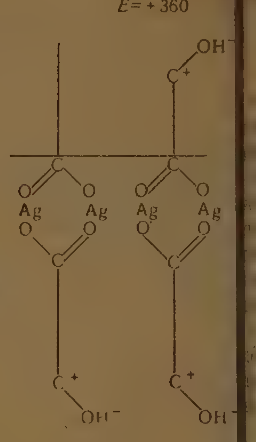


Рис. 6. Схематическое изображение структуры смешанной бимолекулярной пленки при содержании омега-бромсоединения в смеси, равном 75%

Выводы

1. Методом измерения поверхностного потенциала и давления иссл[е-]
дованы электрические и механические свойства смешанных пленок сост[а-]
ва — омега-бромдодеканкарбоновая кислота + пальмитиновая кислота
на растворах, содержащих ионы серебра.

2. Показано, что в результате взаимодействия карбоксильной груп[пы]
кислоты с ионами серебра образуются смешанные бимолекулярные плен[ки]
серебряного мыла.

3. На основании анализа кривых потенциал—площадь и потенциал
концентрация омега-бромсоединения дано представление о структу[ре]
образующихся в поверхностном слое смешанных бимолекулярных плен[ок].

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
17.VII.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Герович и Д. С. Варгин, Изв. АН СССР, хим. сер., 1075, 1937.
2. М. А. Герович и Д. С. Варгин, Вестн. МГУ, 8, 79, 1949.

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ 2-МЕТИЛАЛКАНОВ C_9-C_{24}

М. Д. Тиличеев и А. В. Иогансен

Накопление и систематизация данных по давлению насыщенных паров дивидуальных углеводородов, а также установление в этой области пирических закономерностей имеют большое практическое значение. Одним из обещающих путей в этой области является установление эмпирических закономерностей по давлению насыщенных паров углеводородов дельных гомологических рядов. Этот путь дает возможность не только оверять, а иногда и исправлять имеющиеся экспериментальные данные, и вычислять отсутствующие значения для большого числа углеводородов нного гомологического ряда.

В другой работе [4] одним из нас было показано, что наиболее добным уравнением для описания зависимости давления насыщенного ара углеводородов от температуры следует считать уравнение с тремя остоянными коэффициентами следующего типа:

$$\lg P = A - \frac{B}{C+t}. \qquad (1)$$

В статье [1] нами было показано, что для вычисления констант A, и C уравнения (1) достаточно знать температуры кипения при трех изранных давлениях, в качестве каковых мы избрали 760, 100 и 10 мм рт. ст.

В цитированной статье [1] было найдено, что отношения температур ипения н-алканов при различных давлениях точно подчиняются уравнению следующего вида:

$$T_P/T_{P'} = a + b\lg n, \qquad (2)$$

де T_P и $T_{P'}$ — температуры кипения (в °K) при давлениях P и P', n — число глеродных атомов в молекуле углеводорода и a и b — постоянные для аданных P и P'.

Поэтому знание температур кипения при каком-либо одном избраном давлении, например при 760 мм, и знание значений констант a и b ает возможность вычислить значения температур кипения при 100 и 0 мм рт. ст., а отсюда вычислить значения констант A, B и C уравнения 1). Таким путем в цитированной статье были вычислены значения констант 4, B и C уравнения (1) для н-алканов C_{11} и C_{13}— C_{40}.

Целью настоящей работы является вычисление давления насыщенных аров 2-метилалканов, которые представляют собой одну из распространенных составных частей нефти и продуктов ее переработки. В настоящее время имеются точные данные по давлению насыщенных паров первых ленов этого ряда, а именно C_5— C_8. Кроме того, известны нормальные емпературы кипения 2-метилоктана и 2-метилнонана. Для высших членов яда надежные данные отсутствуют, за исключением 2-метилтрикозана C_{24}), для которого экспериментально определена [3] температура кипения ри 3 мм (205,0° С).

Этих данных оказывается недостаточно для установления точной закономерности значения t_{760} от числа углеродных атомов, как это было сделано для н-алканов [1]. Поэтому для вычисления значения t_{760} решено было изучить другую закономерность, а именно изменение разности между

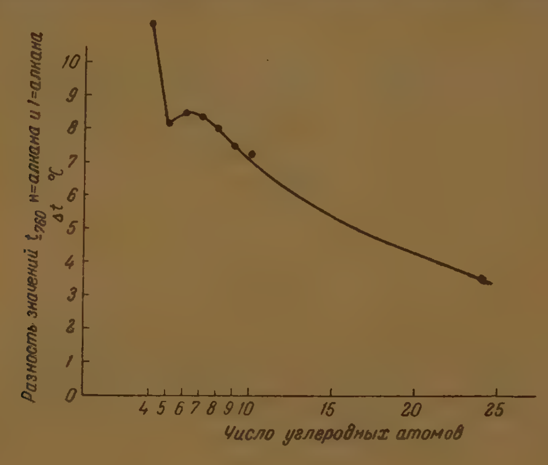
значениями t_{760} н-алканов и 2-метилалканов с одним и тем же числом угл родных атомов.

На основании данных Мези [3] о разности в значениях температур к пения при 3 мм н-тетракозана и 2-метилтрикозана, равной 3,6°, было пр нято (с известным приближением), что нормальная температура кипен 2-метилтрикозана (C_{24}) также отличается от значения t_{760} н-тетракоза на 3,6°.

Нормальные температуры кипения н-алканов и 2-метилалкан C_4—C_{10} и C_{24} и разности между ними приведены в табл. 1.

Нормальные температуры кипения (t_{760}) 2-метилалканов

Зависимость разности между значениями t_{760} н-алканов и соотве ствующих 2-метилалканов от числа углеродных атомов показана графич



ски на рисунке. Из рисунка видно, что разность между нормальными темпе ратурами кипения первых членов (C_4—C_7) н-алканов и соответствующи 2-метилалканов с ростом молекулярного веса меняется не равномерн

Таблица 1

Нормальные температуры кипения (t_{760}) н-алканов и 2-метилалканов

Число углеродных атомов	t_{760}		$\Delta t_{(I)-(II)}$
	н-алканов (I)	2-метилалканов (II)	
C_4	—0,50 [4]	—11,72 [4]	11,22
C_5	36,073 [5]	27,852 [5]	8,221
C_6	68,740 [5]	60,271 [5]	8,469
C_7	98,426 [6]	90,052 [6]	8,374
C_8	125,665 [5]	117,647 [5]	8,018
C_9	150,798 [6]	143,255 [7]	7,543
C_{10}	174,123 [5]	166,8 [2]	7,3
C_{24}	394,6 [1]	391,0*	3,6*

* Принято в настоящей работе на основании данных Мези [3]. (см. текст).

связи с этим и отсутствием надежных данных для следующих за 2-метилоктаном членов гомологического ряда попытки подобрать уравнение, довлетворительно описывающее зависимость разности между нормальными температурами кипения н-алканов и 2-метилалканов от числа углеодных атомов и в то же время пригодное для экстраполяции в сторону лсших членов гомологического ряда, не дали удовлетворительных результтов. Поэтому указанные значения Δt для 2-метилалканов C_{10}—C_{24} были ычислены графическим путем на основании кривой рис. 1. При помощи олученных данных и нормальных температур кипения н-алканов C_{10}—C_{24}, зятых из работ [1, 4, 5, 6], были вычислены значения t_{760} для 2-метиллканов C_{10}—C_{24} (табл. 2).

Вычисленная указанным путем нормальная температура кипения 2-метилнонана оказалась равной 167,0° С, т. е. на 0,2° выше значения, эксперинентально найденного [2]. Вычисленное значение 167,0° С мы приняли качестве наиболее надежного.

Вероятная ошибка вычисленных таким путем значений t_{760}, а также t_{100} и t_{10} (см. ниже) для 2-метилнонана равна 0,1—0,2° С, для 2-метилаланов C_{11}—C_{12} — нескольким десятым долям градуса. С дальнейшим величением числа углеродных атомов вероятная ошибка постепенно увеличивается и для 2-метилтрикозана (C_{24}) может достигнуть 1—2°.

Таблица 2

Число углеродных атомов	T_{760}/T_{100}		Отклонение, экспер. — выч., %	T_{760}/T_{10}		Отклонения экспер. — выч., %
	эксперимент.	вычисл. по уравнению (3)		эксперимент.	вычисл. по уравнению (4)	
5	1,1897	1,1898	—0,008	1,3920	1,3921	0,007
6	1,1857	1,1856	0,008	1,3883	1,3831	0,014
7	1,1821	1,1820	0,008	1,3755	1,3756	—0,007
8	1,1790	1,1790	0,000	1,3689	1,3690	—0,007

Температура кипения 2-метилалканов при 100 и 10 мм рт. ст.

На основании данных работ [5, 6] по значениям t_{760}, t_{100} и t_{10} для 2-метилалканов C_5—C_8 были вычислены по способу наименьших квадратов значения констант a и b уравнения (2) для отношений T_{760}/T_{100} и T_{760}/T_{10}:

$$T_{760} / T_{100} = 1{,}2269 - 0{,}0531 \lg n; \qquad (3)$$

$$T_{760} / T_{10} = 1{,}4713 - 0{,}1133 \lg n. \qquad (4)$$

В табл. 2 сопоставляются экспериментально найденные [5, 6] отношения T_{760}/T_{100} и T_{760}/T_{10} со значениями, вычисленными по уравнениям (3) и (4). Из данных табл. 2 видно, что уравнение типа (2) распространяется не только на н-алканы, но и на 2-метилалканы. Поэтому можно надеяться, что найденная нами эмпирическая закономерность, выражаемая уравнением (2), носит общий характер и применима ко многим гомологическим рядам углеводородов и других органических соединений.

Основываясь на полученных прежде результатах для ряда н-алканов [1], можно с достаточной для практических целей точностью экстраполировать уравнения (3) и (4) в сторону высших членов ряда 2-метилалканов. Вычисленные температуры кипения 2-метилалканов C_{10}—C_{24} при 100 и 10 мм рт. ст. приведены в табл. 3.

Таблица 3

Температура кипения 2-метилалканов при 760, 100 и 10 мм рт. ст.

Число углеродных атомов	t_{760} н-алканов °C	Δt, t_{760} н-алк. — t_{760} 2-мет.—алк. °C	2-метилалканы		
			t_{760} °C	t_{100} °C	t_{10} °C
C_9	150,80	7,54	143,26	80,88	32,31
C_{10}	174,1	7,1	167,0	101,8	51,0
C_{11}	195,9	6,7	189,2	121,5	68,5
C_{12}	216,3	6,3	210,0	139,9	85,0
C_{13}	235,5	6,0	229,5	157,3	100,5
C_{14}	253,6	5,7	247,9	173,7	115,2
C_{15}	270,8	5,4	265,4	189,3	129,3
C_{16}	287,1	5,2	281,9	204,0	142,6
C_{17}	302,7	5,0	297,7	218,3	155,4
C_{18}	317,5	4,8	313	232	168
C_{19}	331,7	4,6	327	245	179
C_{20}	345,3	4,4	341	257	191
C_{21}	358,3	4,2	354	269	201
C_{22}	370,9	3,9	367	281	212
C_{23}	383,0	3,8	379	291	222
C_{24}	394,6	3,6	391	302	232

Таблица 4

Константы уравнения (1) для 2-метилалканов C_9—C_{24}

Число углеродных атомов	Значения констант *A*, *B* и *C*		
	A	*B*	*C*
C_9	6,9863	1449,77	209,87
C_{10}	6,9951	1521,3	202,75
C_{11}	7,0585	1624,3	199,60
C_{12}	7,0636	1685,6	192,99
C_{13}	7,125	1783	190,6
C_{14}	7,155	1856	186,4
C_{15}	7,156	1904	180,0
C_{16}	7,151	1946	173,7
C_{17}	7,223	2044	173,1
C_{18}	7,19	2050	164
C_{19}	7,46	2330	181
C_{20}	7,11	2060	146
C_{21}	7,37	2320	164
C_{22}	7,41	2390	161
C_{23}	7,08	2130	128
C_{24}	7,12	2190	127

Давление насыщенных паров 2-метилалканов C_9—C_{24}

На основании вычисленных значений температур кипения 2-метилалканов C_9—C_{24} при трех стандартных давлениях, 760, 100 и 10 мм рт. ст., для них были вычислены помещенные в табл. 4 константы уравнения (1) для описания зависимости давления насыщенного пара от температуры. Следует отметить, что малая точность вычисленных констант целиком определяется малой точностью значений нормальных температур кипения. При наличии более надежных данных по последним, при помощи зна-

нительно более точных соотношений (3) и (4) нетрудно будет улучшить значения вычисленных констант уравнения (1)

Выводы

1. Установлена графическим путем зависимость разности между нормальными температурами кипения n-алканов и соответствующих 2-метилалканов от числа углеродных атомов. Эта разность с увеличением числа углеродных атомов молекулы углеводорода для первых членов (C_4—C_7) гомологических рядов меняется неравномерно, после чего равномерно уменьшается. На основании установленной закономерности впервые вычислены значения нормальных температур кипения 2-метилалканов C_{10}—C_{24}.

2. Найдено, что отношения температур кипения (в °K) 2-метилалканов, а именно T_{760}/T_{100} и T_{760}/T_{10}, находятся в следующей зависимости от числа углеродных атомов (n):

$$T_{760} / T_{100} = 1{,}2269 - 0{,}0531 \cdot \lg n,$$

$$T_{760} / T_{10} = 1{,}4713 - 0{,}1133 \lg n.$$

Зависимость этого типа имеет, повидимому, общий характер и применима ко многим гомологическим рядам углеводородов и других органических соединений.

3. На основании указанной закономерности и вычисленных значений нормальных температур кипения 2-метилалканов были вычислены температуры кипения 2-метилалканов C_9—C_{24} при 100 и 10 мм рт. ст, а отсюда — значения констант A, B и C трехчленного уравнения зависимости давления насыщенного пара от температуры типа

$$\lg P = A - \frac{B}{C + t}.$$

4. Указанным путем была впервые установлена зависимость давления насыщенного пара от температуры для 2-метилалканов C_9—C_{24}. Вероятная ошибка вычисленных на основании найденной зависимости значений температур кипения 2-метилалканов равна 0,1° для 2-метилоктана (C_9) и, постепенно увеличиваясь, может достигнуть 1—2° для 2-метилтрикозана (C_{24}).

Москва

Поступила
17.VII.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Тиличеев и А. В. Иогансен, Журн. физ. хим., 24, 770, 1950.
2. G. Calingaert a. H. Soroos, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 635, 1936.
3. Mazee W. M., Rec. trav. chim., 67, 562, 1948.
4. М. Д. Тиличеев, Давление насыщенных паров низших углеводородов (от C_1 до C_4); «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. 2, под ред. М. Д. Тиличеева, Москва — Ленинград. Гостоптехиздат. 1947, гл. IV.
5. C. B. Willingham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco a. F. D. Rossini, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 35, 219, 1945.
6. A. F. Forziati, W. F. Norris a. F. D. Rossini, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 43, 555, 1949.
7. J. D. White a. A. R. Glasgow, Jr., Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 19, 423, 1937.

ЭНЕРГИЯ СМЕШЕНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

II. СИСТЕМА ВИСМУТ—КАДМИЙ

Я. Е. Гегузин и Б. Я. Пинес

В предыдущем сообщении [1] было показано, что у двойных сплавов теплоты плавления и дополнительная теплоемкость в области расслоения зависят от энергии смешения в твердой и жидкой фазах. Для системы свинец — олово удалось по данным измерений теплот плавления сплавов и теплоемкости в области расслоения определить энергии смешения в твердой (α) и жидкой фазе и показать, что построенная по этим константам системы диаграмма равновесия совпадает с экспериментально известной. Ниже излагаются результаты аналогичных измерений со сплавами системы висмут — кадмий. Эта система обладает диаграммой равновесия с эвтектической точкой, причем в твердой фазе оба компонента взаимно нерастворимы.

Результаты измерений

Было исследовано 10 сплавов системы висмут — кадмий. Теплоты плавления и температурная зависимость теплоемкости в области расслоения измерялись, как и в предыдущей работе, при помощи высокотемпературного адиабатического калориметра [1]. Измерения проводились над образцами, находившимися под слоем расплавленного парафина. На рис. 1 сплошными линиями изображены экспериментальные кривые теплоемкости $C = C(T)$.

Кривые, относящиеся к доэвтектическим сплавам, имеют следующие особенности:

1) при температуре плавления эвтектики наблюдается бесконечный скачок теплоемкости;

2) все сплавы в области расслоения имеют повышенную теплоемкость, мало зависящую от температуры;

3) при температуре линии «ликвидус» для каждого из сплавов наблюдается скачкообразное уменьшение теплоемкости до значения теплоемкости в жидкой фазе;

4) теплоемкость жидкой фазы больше теплоемкости твердой фазы. Эвтектический сплав обнаруживает один бесконечный скачок теплоемкости.

Кривые, относящиеся к заэвтектическим сплавам, сходны с кривыми для доэвтектических сплавов, но у сплавов висмут — кадмий (27—73%) и (16—84%) за бесконечным скачком наблюдается падение теплоемкости, после чего следует ее рост. На рис. 2 изображены кривые концентрационной зависимости полных и «конфигурационных» теплот (см. [1]). Значения «конфигурационных» теплот определялись из полных путем вычитания теплоты, расходуемой на нагрев сплавов в области расслоения ($-Q_н$). Метод вычисления величины $Q_н$ изложен в предыдущей статье [1]. При определении $Q_н$ была использована зависимость теплоемкости от концентрации в твердой и жидкой фазах (рис. 3).

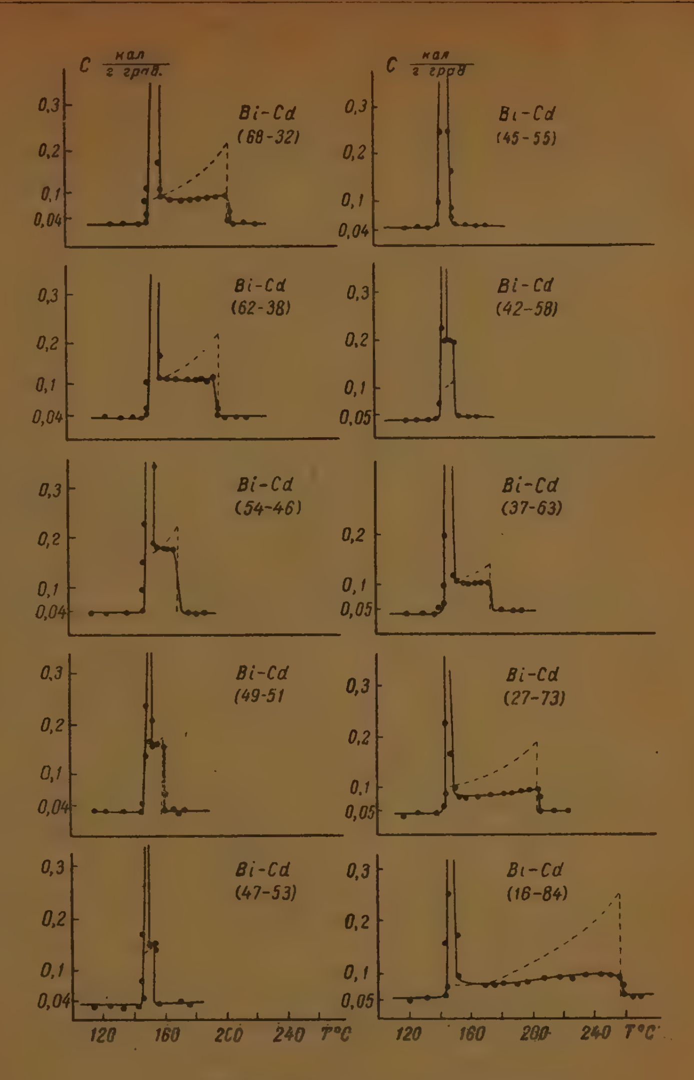


Рис. 1. Сплошная кривая — экспериментальная; пунктирная — расчетная

Энергия смешения в жидкой фазе

«Конфигурационная» теплота плавления $Q_к$ равна

$$Q_к = E_ж - E_т, \quad (1)$$

где $E_ж$ — энергия сплава в жидкой фазе, $E_т$ — энергия сплава в твердой фазе.

Энергия жидкого сплава в приближении, данном в [2, 3], равна

$$E_ж = N\left\{\frac{U^{\mathrm{I}}_{AA}}{2}(1-a) + \frac{U^{\mathrm{I}}_{BB}}{2}a + U^{\mathrm{I}}_0 a(1-a)\right\} \quad (2)$$

$\left(\frac{U^{\mathrm{I}}_{AA}}{2}\right.$ и $\frac{U^{\mathrm{I}}_{BB}}{2}$ — взаимные потенциальные энергии одноименных атомов: U^{I}_0 — энергия смешения в жидкой фазе, a — концентрация$\left.\right)$.

В твердой фазе, поскольку полностью отсутствует взаимная растворимость компонент и сплав представляет смесь кристалликов висмута и кадмия, энергия равна

$$E_{\text{т}} = N\left\{\frac{U^{\mathrm{II}}_{AA}}{2}(1-a) + \frac{U^{\mathrm{III}}_{BB}}{2}a\right\} \tag{3}$$

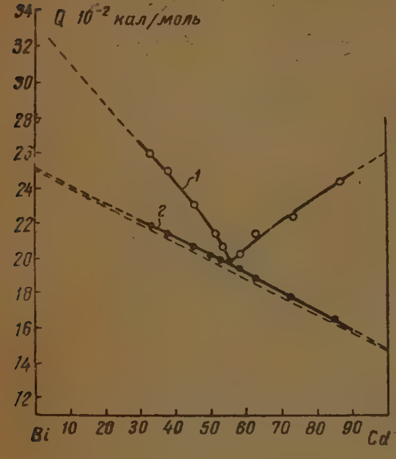


Рис. 2. $1 - Q_{\text{п}}$; $2 - Q_{\text{р}} + Q_{\text{э}} = Q_{\text{к}}$

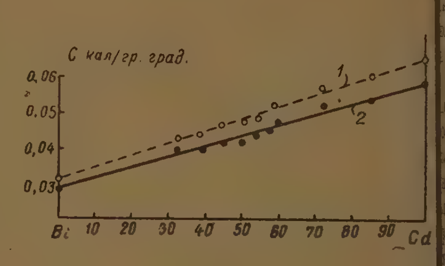


Рис. 3. 1 — в жидкой фазе; 2 — в твердой фазе

$\left(\frac{U^{\mathrm{II}}_{AA}}{2}\right.$ и $\frac{U^{\mathrm{III}}_{BB}}{2}$ — взаимные потенциальные энергии одноименных атомов в твердых кадмии и висмуте$\left.\right)$. На основании уравнений (1), (2) и (3):

$$Q_{\text{к}} = Q_A(1-a) + Q_B a + U^{\mathrm{I}}_0 a(1-a). \tag{4}$$

Здесь Q_A — теплота плавления компонента A: $Q_A = N\frac{U^{\mathrm{II}}_{AA} - U^{\mathrm{I}}_{AA}}{2}$;

Q_B — теплота плавления компонента B, $Q_B = N\frac{U^{\mathrm{III}}_{BB} - U^{\mathrm{I}}_{AA}}{2}$. Если из экспериментально полученной кривой $Q_{\text{к}} = Q_{\text{к}}(a)$ вычесть линейную часть $(Q_A(1-a) + Q_B a)$, то оставшееся слагаемое, которое должно отвечать величине $q = U^{\mathrm{I}}_0 a(1-a)$, может быть использовано для нахождения энергии смешения в жидкой фазе.

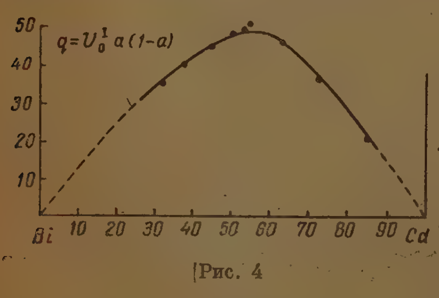


Рис. 4

На рис. 4 изображена зависимость $q = q(a)$, полученная графическим вычитанием из $Q_{\text{к}} = Q_{\text{к}}(a)$ линейной части. Энергия смешения в жидкой фазе, вычисленная из хода функции $q = q(a)$, оказалась равной $U^{\mathrm{I}}_0 = 0{,}15 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.

Определение энергии смешения в жидкой фазе принципиально возможно не только по величине $Q_{\text{к}} = Q_{\text{к}}(a)$, но также по концентрационной зависимости частей «конфигурационной» теплоты, затрачиваемых при переходе через эвтектическую горизонталь ($Q_{\text{э}}$) и в области расслоения ($Q_{\text{р}}$) [1]. Приведем без вывода расчетные формулы для $Q_{\text{э}}(a)$ и $Q_{\text{р}}(a)$:

$$Q_э(a)\Big|_{a<\mu}=\frac{a}{\mu}\{U_0^{\rm I}\mu(1-\mu)+Q_A(1-\mu)+Q_B\mu\}, \tag{5}$$

$$Q_р(a)\Big|_{a<\mu}=(\mu-a)\left\{U_0^{\rm I}a+\frac{Q_A}{\mu}\right\}, \tag{6}$$

$$Q_э(a)\Big|_{a>\mu}=\frac{1-a}{1-\mu}\{U_0^{\rm I}\mu(1-\mu)+Q_A(1-\mu)+Q_B\mu\}, \tag{7}$$

$$Q_р(a)\Big|_{a>\mu}=(a-\mu)\left\{U_0^{\rm I}(1-a)+\frac{Q_B}{1-\mu}\right\}. \tag{8}$$

Уравнения (6) и (8) являются уравнениями прямых «эвтектического треугольника» (на рис. 5 даны сплошными линиями). Как и должно быть по определению, при попарном сложении (5) и (6), а также (7) и (8), получается выражение (4).

В системе висмут — кадмий определение энергии смешения в жидкой фазе по экспериментально найденным зависимостям $Q_э = Q_э(a)$ и $Q_р = Q_р(a)$ ненадежно в связи с тем, что процесс расслоения осуществляется неравновесно, и поэтому распределение теплоты $Q_к(a)$ между $Q_э(a)$ и $Q_р(a)$ не соответствует формулам (5) — (8), которые выведены в предположении полной равновесности процесса расслоения. Непосредственным указанием не неравновесность процесса расслоения является то, что экспериментально найденные значения $Q_э$ не укладываются на прямые «эвтектического треугольника» (рис. 5).

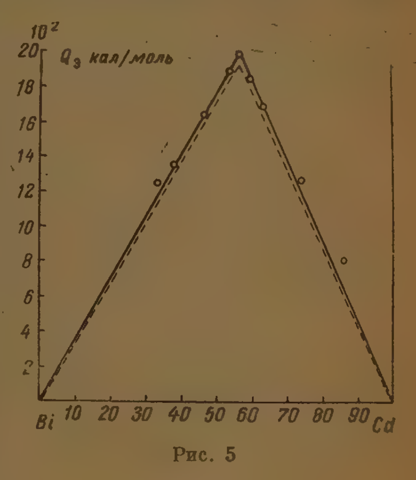


Рис. 5

Следует заметить, что величина $Q_к(a)$, являясь полной «конфигурационной» теплотой, нечувствительна к возможной неравновесности процесса расслоения и поэтому может быть использована для надежного определения энергии смешения в жидкой фазе.

Неравновесность процесса расслоения

Как уже указывалось [1, 4], энергии смешения можно определить и по скачкам теплоемкости, наблюдаемым при переходе сплава через линии «ликвидус» и «солидус». Такое определение предполагает, что процесс расслоения осуществляется равновесно. При обработке данных измерений выяснилось, что применить этот способ в данном случае невозможно, так как кривые рис. 1 отвечают неравновесному осуществлению процесса расслоения. Действительно, дополнительная теплоемкость в области расслоения при равновесном процессе равна:

$$\Delta C=\frac{d}{dT}(\Delta E), \tag{9}$$

где ΔE — дополнительная энергия сплава в области расслоения, расходуемая на изменение фазового состава. Написав выражение для ΔE (с учетом отсутствия растворимости в твердых фазах), получим

$$\Delta E\Big|_{a<\mu}=a(\mu-x)\left[U_0^{\rm I}+\frac{Q_A}{\mu x}\right], \tag{10}$$

$$\Delta E\Big|_{a>\mu} = (1-a)(x-\mu)\left[U_0^{\rm I} + \frac{Q_B}{(1-x)(1-\mu)}\right]. \qquad (11)$$

Здесь x — концентрация компонента A в жидкой фазе, соответствующая равновесному состоянию при температуре T. На основании (9), (10), (11):

$$\Delta C(a)\Big|_{a<\mu} = -\frac{a}{x^2}\frac{dx}{dT}\{U_0^{\rm I}x^2 + Q_A\} \qquad (12)$$

$$\Delta C(a)\Big|_{a>\mu} = \frac{1-a}{(1-x)^2}\frac{dx}{dT}\{U_0^{\rm I}(1-x)^2 + Q_B\}. \qquad (13)$$

Воспользовавшись величиной $U_0^{\rm I}$, найденной ранее по данным о ходе $Q_{\rm к}(a)$, можно при помощи (12) и (13) построить кривые $\Delta C = \Delta C(T)$, соответствующие равновесному осуществлению процесса расслоения. Расчетные кривые изображены пунктирными линиями на рис. 1. Они резко расходятся с экспериментальными, что, несомненно, указывает на неравномерное осуществление процесса расслоения (при использованной в наших опытах скорости нагрева в области расслоения $\sim \frac{1}{60}$ град/сек). Повидимому, для определения энергии смешения по скачкам теплоемкости, в системе висмут — кадмий потребовался бы нагрев в области расслоения со значительно меньшей скоростью. Заметим, что сравнение расчетных кривых с экспериментальными, полученными при различных скоростях прохождения области расслоения, может послужить для изучения кинетики плавления сплавов.

Расчет диаграммы

По найденной величине энергии смешения в жидкой фазе можно рассчитать и построить диаграмму равновесия системы висмут — кадмий. Уравнения линий «ликвидус» для случая полной нерастворимости компонент в твердых фазах имеют вид [4]:

$$kT = \frac{U_0^{\rm I}x^2 + kq_3T_A}{q_3 - \ln(1-x)} = \frac{U_0^{\rm I}(1-x)^2 - kq_2\tau_B}{-q_2 + \ln x}. \qquad (14)$$

Здесь T_A и τ_B — температуры плавления компонент; q_3 и q_2 — изменения энтропии при плавлении компонент.

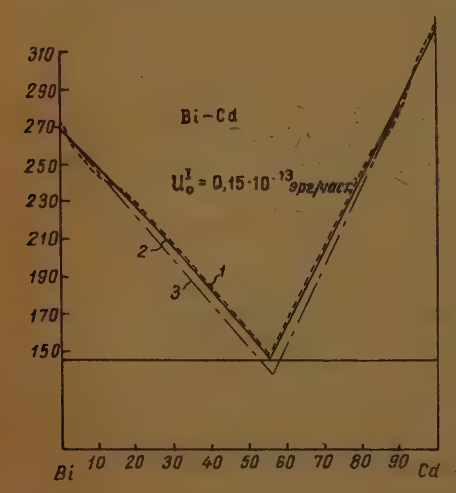


Рис. 6. *1* — теоретическая кривая; *2* — экспериментальная кривая; *3* — при $U_0^{\rm I} = 0$

На рис. 6 изображена диаграмма равновесия Bi — Cd, определенная экспериментальным путем; там же нанесены линии «ликвидус», рассчитанные по (14), с использованием найденного значения энергии смешения в жидкой фазе. Имеющееся совпадение экспериментальной и расчетной диаграмм является удовлетворительным. Пунктиром на рис. 6 изображены кривые «ликвидус», которые соответствовали бы нулевому значению энергии смешения в жидкой фазе. В литературе [5] имеются указания на то, что линии «ликвидус» системы висмут — кадмий достаточно хорошо описываются уравнениями Шредера.

› согласуется с малостью экспериментально найденной величины энер-
ı смешения в жидкой фазе данной системы, ибо уравнение Шредера
лучается из уравнений (14) при $U_0^{\mathrm{I}} = 0$ [6].

Выводы

1. Определена энергия смешения в жидкой фазе для системы висмут — дмий по концентрационной зависимости «конфигурационной» теплоты авления.

2. Расчет кривых дополнительной теплоемкости области расслоения также концентрационной зависимости теплот перехода через эвтектикую горизонталь и теплот перехода через область расслоения) показал, › в системе висмут — кадмий, при использованной в наших опытах орости нагрева $\sim {}^1/_{60}$ град/сек., прохождение области расслоения уществлялось неравновесно.

3. Расчетная диаграмма равновесия, построенная при помощи найденго значения энергии смешения в жидкой фазе, удовлетворительно впала с экспериментальной.

Академия Наук УССР
Физико-технический институт
Харьков

Поступила
28. VII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

Я. Е. Гегузин, Б. Я. Пинес, Журн. физ. химии, 25, вып. 10, 1951.
Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, 13, 411, 1943.
Б. Я. Пинес, Изв. Сек. физ.-хим. анализа, 16, 68, 1943.
Б. Я. Пинес, Журн. физ. химии, 23, 69, 1949.
В. Я. Аносов, С. Я. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947.
В. И. Данилов, Д. С. Каменецкая, Журн. физ. химии, 22, 69, 1948.

РЕАКЦИЯ МЕЖДУ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА И ДВУОКИСЬЮ МАРГАНЦА

Н. А. Шурмовская, Б. П. Брунс и З. Я. Мельникова

В одной из прошлых статей [1] нами было показано, что имеющиес в литературе данные о строении поверхностей дисперсных систем очен разноречивы. Выводы о распределении активных участков, сделанные ра личными исследователями для одного и того же адсорбента или катали затора, в большинстве случаев находятся в резком противоречии дру с другом.

При внимательном и критическом рассмотрении постановки экспе риментальных исследований, которые привели авторов к противоречивы выводам, часто можно решить, какой из этих выводов более надежен Однако во многих случаях такой анализ не дает возможности отдат предпочтение той или иной работе, и решение спорного вопроса требуе дополнительного экспериментального исследования. К числу таки вопросов относится вопрос о строении поверхности активной двуоки марганца.

Двое из авторов настоящего сообщения [2] изучали строение повер ности различных препаратов двуокиси марганца методом прогрессивно отравления ее парами воды при каталитическом окислении окиси угл рода. Это исследование привело к выводу, что на поверхности двуоки марганца число типов активных участков ограничено. Сделанный выв был подтвержден также определением дифференциальных теплот смач вания двуокиси марганца водой.

В резком противоречии с нашими выводами находятся выводы С. З. Ро гинского и его сотрудников, которые изучали активированную адсорбци окиси углерода двуокисью марганца [3—6] и пришли к заключению о ш рокой неоднородности ее поверхности. Указанными авторами было пок зано, что скорость активированной адсорбции окиси углерода двуокись марганца укладывается в экспоненциальное уравнение

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-\alpha q}, \qquad (1)$$

в котором q — количество адсорбированной окиси углерода, а a и α — п стоянные. Если давление окиси углерода во время опыта заметно меняетс то следует ввести множитель, учитывающий это изменение, и тогда ура нение (1) примет вид

$$\frac{dq}{dt} = a\,(q_0 - q)\,e^{-\alpha q}. \qquad (2)$$

Найденная зависимость была истолкована С. З. Рогинским как следстви равномерно неоднородной поверхности двуокиси марганца [7].

Таким образом исследования поверхности двуокиси марганца, пр веденные в двух лабораториях различными методами, привели к сове шенно различным выводам.

Целью настоящей работы являлось более детальное изучение актив рованной адсорбции окиси углерода двуокисью марганца и выяснени вопроса о том, в какой степени этот процесс дает право судить о строени ее поверхности.

Прежде чем перейти к изложению полученных нами результатов, мы итаем необходимым остановиться на применявшейся до настоящего врени терминологии. При пуске окиси углерода на свежий препарат двукиси марганца значительное количество первой превращается в углеслоту, которая может быть легко обнаружена в газовой фазе. Поэтому именение к этому процессу термина «адсорбция» не оправдано, так как соответствует наблюдаемому явлению. В действительности же имеет сто окисление окиси углерода за счет кислорода активной двуокиси арганца. Не предрешая пока, идет ли это окисление за счет кислорода, сположенного на поверхности, или принимает участие и кислород всей ердой фазы, мы будем пока применять для этого процесса менее опреленный термин «взаимодействие».

Методика эксперимента

Взаимодействие окиси углерода с двуокисью марганца мы изучали на установ- с циркулирующим газом, неоднократно описанной в наших прошлых работах [8,9]. авеска катализатора помещалась в реакционную трубку, которая погружалась в дяной термостат, гарантировавший постоянство температуры в пределах 0,2° С. з циркулировал в установке при помощи стеклянного поршневого насоса производительностью 200—250 л/час, подробно описанного нами раньше [10]. По пути циркуции газа находился змеевик, погруженный в жидкий кислород, что обеспечивало прерывное удаление углекислоты из газовой фазы по мере ее образования. Скорость аимодействия окиси углерода с двуокисью марганца определялась по падению давния манометром, наполненным дибутилфталатом. Двуокись марганца, применявяся нами, была получена электрохимическим методом в виде влажной пасты. Эта ста содержала еще некоторое количество сульфатов, от которых она отмывалась тиллированной водой до исчезновения реакции на ион SO_4''. После сушки при 100°С уокись марганца прессовалась на ручном прессе, опять сушилась при 180° С, дролась в ступке и отсеивалась на ситах в пределах 1—1,5 мм. Для каждого опыта брась отдельная навеска. Перед пуском окиси углерода двуокись марганца тренировась в высоком вакууме при 0° С в течение нескольких часов.

Экспериментальные данные

Сперва была проверена зависимость между скоростью реакции и количеством прореагировавшей окиси углерода, найденная школой С. З. Роинского. На рис. 1 приведен результат одного такого опыта, из которого идно, что полученные нами данные удовлетворительно укладываются в экспоненциальное уравнение 1). Следовательно, как препарат вуокиси марганца, которым мы ользовались, так и условия проведения опытов сходны с препаратом условиями, имевшими место в работах С. З. Рогинского и его сотрудников.

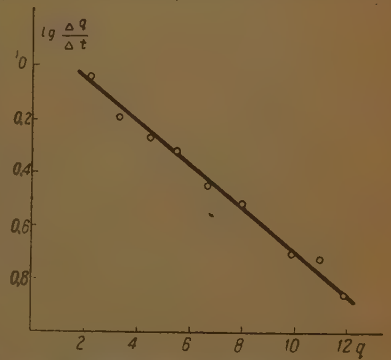


Рис. 1. Результаты нашего опыта по взаимодействию окиси углерода с двуокисью марганца, нанесенные согласно уравнению (1)

Однако, если то же количество киси углерода разделить на несколько порций и пускать их последовательно, чередуя пуск с «отдыхом» препарата, то характер поглощения, как это видно из рис. 2, совершенно меняется. В приведенном опыте промежутки времени между окончанием оглощения предыдущей порции и пуском последующей составляли 0 мин. Этот опыт ясно показывает, что во время «отдыха» кислород вуокиси марганца перераспределяется и новые количества его становятся доступными к взаимодействию с окисью углерода.

Еще большая разница в скоростях взаимодействия до и после «отдыха» наблюдается, если «отдых» сопровождать нагревом препарата до температуры, превышающей температуру проведения опыта. На рис. 3 приведен опыт, в котором поглощение окиси углерода проводилось при —50° С, а во время «отдыха» препарат нагревался до 0° С. В данном опыте давление окиси углерода перед «отдыхом» и после «отдыха» было одно и

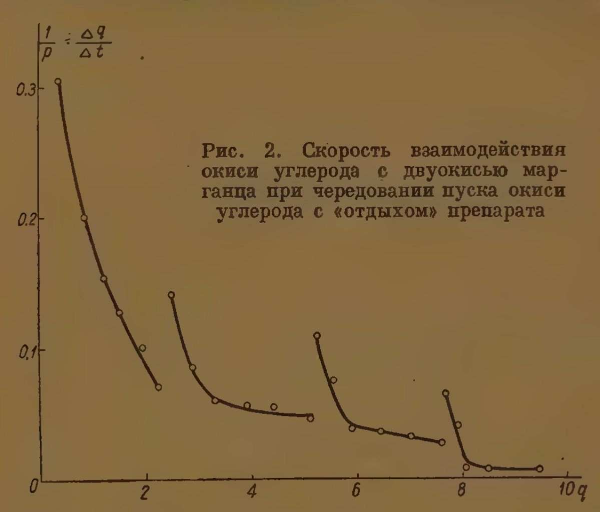


Рис. 2. Скорость взаимодействия окиси углерода с двуокисью марганца при чередовании пуска окиси углерода с «отдыхом» препарата

то же. Как видно, скорость взаимодействия после такого «отдыха» возрастает весьма значительно.

Приведенные опыты показывают, что при взаимодействии окиси углерода с двуокисью марганца одновременно со снятием кислорода с поверхности происходит его перераспределение таким образом, что атомы кис-

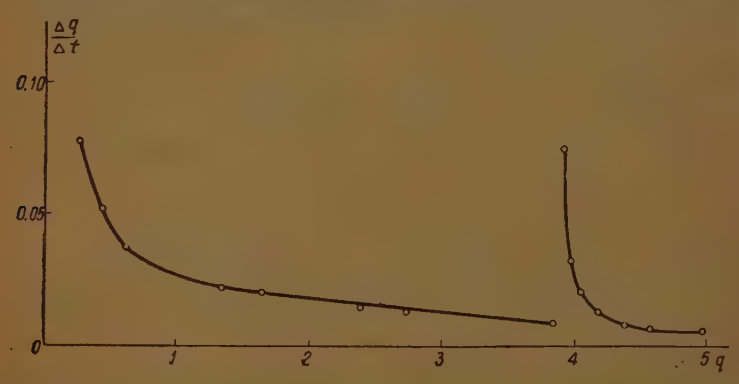


Рис. 3. Скорость взаимодействия окиси углерода с двуокисью марганца при — 50° С и чередовании пуска окиси углерода с «отдыхом» при 0° С

лорода, вначале не доступные воздействию окиси углерода, становятся доступными по истечение некоторого времени. В данном случае можно сделать два предположения. Во-первых, можно предположить, что только часть расположенных на поверхности атомов кислорода быстро реагирует с окисью углерода, а другая часть неактивна. По мере снятия активных атомов кислорода их места замещаются атомами кислорода с неак-

ивных мест. Однако нам представляется такое объяснение мало вероятым по следующим соображениям. В первую очередь должен был бы реагировать кислород, обладающий наименьшей энергией связи с поверхностью, так как в данном случае можно ожидать, что будет соблюдаться зависимость между энергией активизации и тепловым эффектом его взаимодействия с окисью углерода [11]

$$E = E_0 - \alpha Q.$$

ледовательно, непрореагировавшие более прочно связанные атомы кислорода не смогут переходить на освободившиеся участки. Впрочем окончательно отбросить возможность поверхностей диффузии кислорода пока ще нельзя.

Второе предположение заключается в том, что по мере расходования томов кислорода, сидящих на поверхности двуокиси марганца, их места амещаются путем диффузии из твердой фазы.

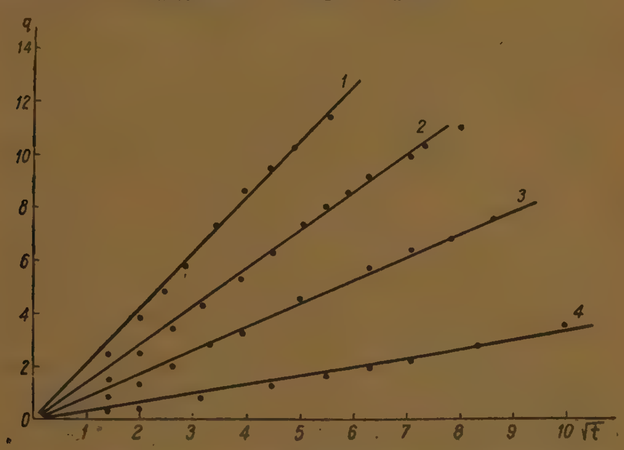


Рис. 4. Зависимость между количеством прореагировавшей окиси углерода и корнем из времени при различных температурах. *1* — при 0°; *2* — при —15°; *3* — при —30°; *4* — при —50° C

На подвижность кислорода в двуокиси марганца уже было несколько казаний в литературе. При изучении активированной адсорбции кислорода двуокисью марганца, С. З. Рогинским и его сотрудниками было показано, что количество поглощенного кислорода пропорционально корню з времени. Эта зависимость говорит в пользу диффузионного характера вления [12]. Позднее эта зависимость была подтверждена и другими сследователями [13]. Недавно С. М. Карпачева и А. М. Розен исследоали обмен кислорода между двуокисью марганца и газовой фазой при аталитическом окислении окиси углерода при помощи тяжелого изотопа ислорода [14]. Ими была обнаружена способность значительной части ислорода твердой фазы обмениваться с кислородом газовой фазы, что днозначно решает вопрос об его подвижности в двуокиси марганца.

Изложенные данные позволяли предположить, что и при взаимодействии окиси углерода с двуокисью марганца скорость процесса будет имитироваться диффузией кислорода, и следовательно, количество прореагировавшей окиси углерода будет пропорционально корню из времени.

Нами была поставлена серия опытов при 0, —15, —30 и 50°C, результаты которых представлены на рис. 4. Как видно, указанная выше зависимость оправдывается на опыте.

Для проверки справедливости нашего вывода мы воспользовались данными по скорости взаимодействия окиси углерода с двуокисью марганца, приведенными в работе С. Ю. Еловича и Ф. Ф. Харахорина [4]. На рис. 5 приведен результат пересчета данных указанных авторов. Таким образом можно считать, что как наши данные, так и данные других исследователей подтверждают диффузионный характер реакции взаимодействия между окисью углерода и двуокисью марганца.

Полученные нами данные не дают еще возможности рассчитать абсолютные коэффициенты диффузии кислорода в двуокиси марганца, но позволяют рассчитать энергию активации этого процесса. На рис. 6 нанесены логарифмы коэффициентов диффузии, выраженных в условных единицах $D = \frac{q^2}{t}$, как функция от $\frac{1}{T}$. Как видно, зависимость коэффициента диффузии от температуры хорошо укладывается в уравнение Аррениуса.

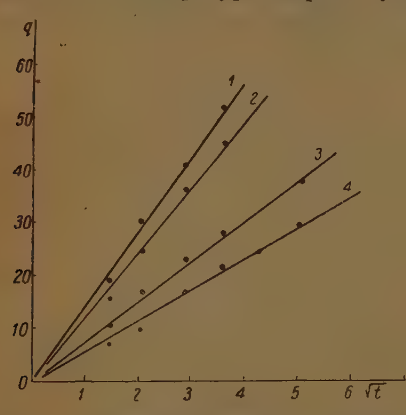


Рис. 5. Зависимость между количеством прореагировавшей окиси углерода и корнем из времени при различных температурах, полученная из данных С. Ю. Еловича и Ф. Ф. Харахорина [4]. *1* — при 24,5°; *2* — при 19,4°; *3* — при 0°; *4* — при —20° С

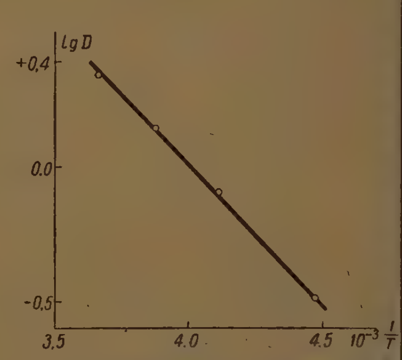


Рис. 6. Зависимость логарифма условного коэффициента диффузии от $\frac{1}{T}$

Рассчитанная нами энергия активации составляет 9000 кал на ион кислорода. Полученное значение энергии активации близко к найденным для диффузии ионов солей, в которых один из ионов обладает значительной подвижностью [15] (AgCl, AgJ, и др.). Близкое значение энергии активации, равное 8600 кал ион, рассчитано нами из данных С. Ю. Еловича и Ф. Ф. Харахорина для скоростей взаимодействия двуокиси марганца с окисью углерода при 24,5; 19,4 и 0,°С.

В связи с изложенным, естественно, возникает вопрос, считать ли, что при взаимодействии окиси углерода с двуокисью марганца образуется новая фаза низшего окисла (например, Mn_2O_3) или от двуокиси марганца отнимается часть кислорода с сохранением ее решетки. В прошлых работах было высказано предположение, что результатом восстановления двуокиси марганца, которое сопровождает каталитическую реакцию окисления окиси углерода, является Mn_2O_3. При длительном действии окиси углерода на двуокись марганца последнее, надо полагать, верно. Однако если количество кислорода, отнятое от двуокиси марганца, невелико, то возможно, что ее решетка сохраняется. На это указывают исследования Леблана и Венера [16], показавших, что MnO_2 может потерять до 5% своего кислорода без перестройки решетки. При наших измерениях количество кислорода, отнятое от MnO_2, в среднем не превышало 5%. Однако

сьма вероятно, что поверхностный слой перестраивается в новую решет- низшего окисла, которая растет в глубь твердой фазы по мере протения реакции. В таком случае кислород должен растворяться в низшем исле и диффундировать через его слой к внешней поверхности. Это предложение находит подтверждение в работе упомянутых выше исследотелей [16], обнаруживших заметную растворимость кислорода в Mn_2O_3 перехода ее в фазу MnO_2.

Таким образом проведенная нами работа показала, что, независимо того, ограничивается ли реакция взаимодействия окиси углерода с уокисью марганца поверхностью последней, или распространяется в убь твердой фазы, эта реакция не может служить для характеристики верхности двуокиси марганца, так как в основном лимитируется диффуей кислорода. Тот факт, что экспериментальные данные удовлетворильно выражаются не только зависимостью $q \sim \sqrt{t}$, но и экспоненциальім уравнением (1), показывает, что первая зависимость в известных еделах аппроксимируется второй.

Мы полагаем, что изложенный в данной работе материал устраняет отиворечие, существовавшее до настоящего времени по вопросу о строеи поверхности активной двуокиси марганца и позволяет считать сделанй нами ранее вывод об ее ограниченно неоднородном характере праільным. Нет сомнения, что дальнейшие исследования устранят и другие отиворечия, существующие в настоящее время по вопросу о строении верхностей дисперсных систем, которые были нами приведены раньше].

В заключение мы хотим высказать одно соображение, которое, как ам кажется, говорит в пользу ограниченно неоднородного строения льшинства дисперсных систем. За последнее время появилось несколько абот [17], показавших, что различные грани монокристаллов отличаются своей каталитической активности. В некоторых случаях, как, наример, при каталитическом окислении водорода на гранях (100) и (111) онокристаллов меди, эта разница не велика. В других же случаях, как, апример, при разложении окиси углерода на никеле, реакция идет практически только на гранях (111), а на гранях (100) не идет совершенно. ледовательно, даже для очень дисперсных систем, которые согласно поедним электронномикроскопическим данным, как правило, состоят из дивидуальных кристалликов, скорее можно ожидать дискретных знаений активностей участков как результата резко отличных активностей азличных граней. Было бы, конечно, неосторожно сейчас утверждать, то не могут существовать поверхности с неограниченно неоднородным троением. Вполне возможно, что в случае аморфных веществ поверхность удет состоять из участков непрерывно меняющейся активности.

Выводы

1. Изучена кинетика взаимодействия между активной MnO_2 и CO при емпературах от —50° до 0° C.

2. Показано, что скорость взаимодействия между MnO_2 и CO определяется скоростью диффузии кислорода из твердой фазы MnO_2 к ее поверхости.

3. Полученные данные опровергают сделанные предыдущими исслеователями выводы о широкой неоднородности поверхности двуокиси арганца.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
10.IX.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Брунс. Проблемы кинетики и катализа, т. 7, 1949, стр. 235.
2. Н. А. Шурмовская и Б. П. Брунс, Журн. физ. химии, 9, 301, 193
3. С. З. Рогинский и Я. Б. Зельдович, Acta Phys. chim. URSS, 554, 1934.
4. С. Ю. Елович и Ф. Ф. Харахорин, Проблемы кинетики и катализа, т. 1937, стр. 222.
5. С. Ю. Елович и Б. А. Корндорф, Журн. общ. химии, 9, 673, 193
6. С. Ю. Елович и Л. А. Качур. Журн. общ. химии, 9, 714, 1939.
7. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностя Изд-во АН СССР, 1948.
8. Н. А. Шурмовская и Б. П. Брунс, Журн. физ. химии, 14, 1183, 194
9. Г. Е. Брауде и Б. П. Брунс, Журн. физ. химии, 22, 487, 1948.
10. И. Г. Капнельсон, Б. П. Брунс и Д. Ю. Гамбург, Завод ская лаборатория, 12, 379, 1946.
11. M. Polanyi, Zs. phys. Chem., B. 11, 97, 1930.
12. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднократных поверхностя Изд-во АН СССР, 1948, стр. 341.
13. Sakai Waturu, Hukuyamo Hiroto a. Okuno Toshir Journ. Soc. Chem. Industr. Japan, 45, 1011, 1943.
14. С. М. Карпачева и А. М. Розен, ДАН, 68, 1057, 1949.
15. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ГИИЛ, Москва, 1948.
16. M. Leblanc a. G. Wehner, Zs. phys. Chem. A., 168, 59, 1934.
17. H. Leidheiser a. A. Gwathmey, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 120 1206, 1948.

К ТЕОРИИ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАСТВОРЕ

. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРИ КАТАЛИЗЕ H_2O_2 СОЛЯМИ КАЛЬЦИЯ И ВОЛЬФРАМА

Г. А. Богданов и Т. И. Беркенгейм

Вначале была проведена серия предварительных опытов, давших ıчественную картину взаимодействия субстрата с катализаторами. Хлоıд кальция не катализирует процесс распада H_2O_2 в кислой и нейтральэй среде: реакционная смесь бесцветна и гомогенна. Вольфрамат натрия полном согласии с исследованием, проведенным ранее одним из нас [1], ıзывает каталитическое разложение H_2O_2.

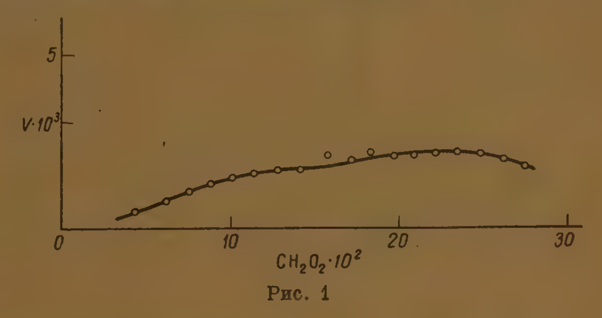


Рис. 1

На рис. 1 представлена кинетическая кривая, выражающая совместное эйствие хлорида кальция и вольфрамата натрия в условной нейтральной реде при $c_{Ca} = c_W = 0{,}0167\,M$; $c_{H_2O_2} = 0{,}30\,N$; $t = 25°$ C. Во всех риводимых рисунках на оси ординат откладывалась скорость реакции г.-экв. литр/минуту, а на оси абсцисс — концентрация перекиси водоода в г.-экв./литр.

Прибавление хлорида кальция к смеси H_2O_2 с вольфраматом натрия ызывает изменение порядка реакции. Реакционная смесь представляет обою гомогенную фазу, и лишь в конце реакции выпадает осадок белого вета.

На рис. 2 приведены кривые *1* и *2*, отвечающие различным начальным онцентрациям H_2O_2, равным соответственно 1,23 и 0,2 N; концентрации атализаторов и температура оставались постоянными $c_{Ca} = c_W =$,0167 M, $t = 35°$ C. Как видно из представленного рисунка, порядок еакции и ее скорость не зависят от начальной концентрации субстрата. Это обстоятельство указывает на достаточно быстрое установление равноесия образования промежуточных соединений и на применимость закона ействующих масс.

На основании независимости скорости реакции от начальной концентрации перекиси водорода следовало ожидать также независимости скоости от повторного действия субстрата. Однако, если после полного жончания первичного опыта прибавить вновь некоторое количество конентрированной H_2O_2, то во вторичном опыте наблюдается значительно

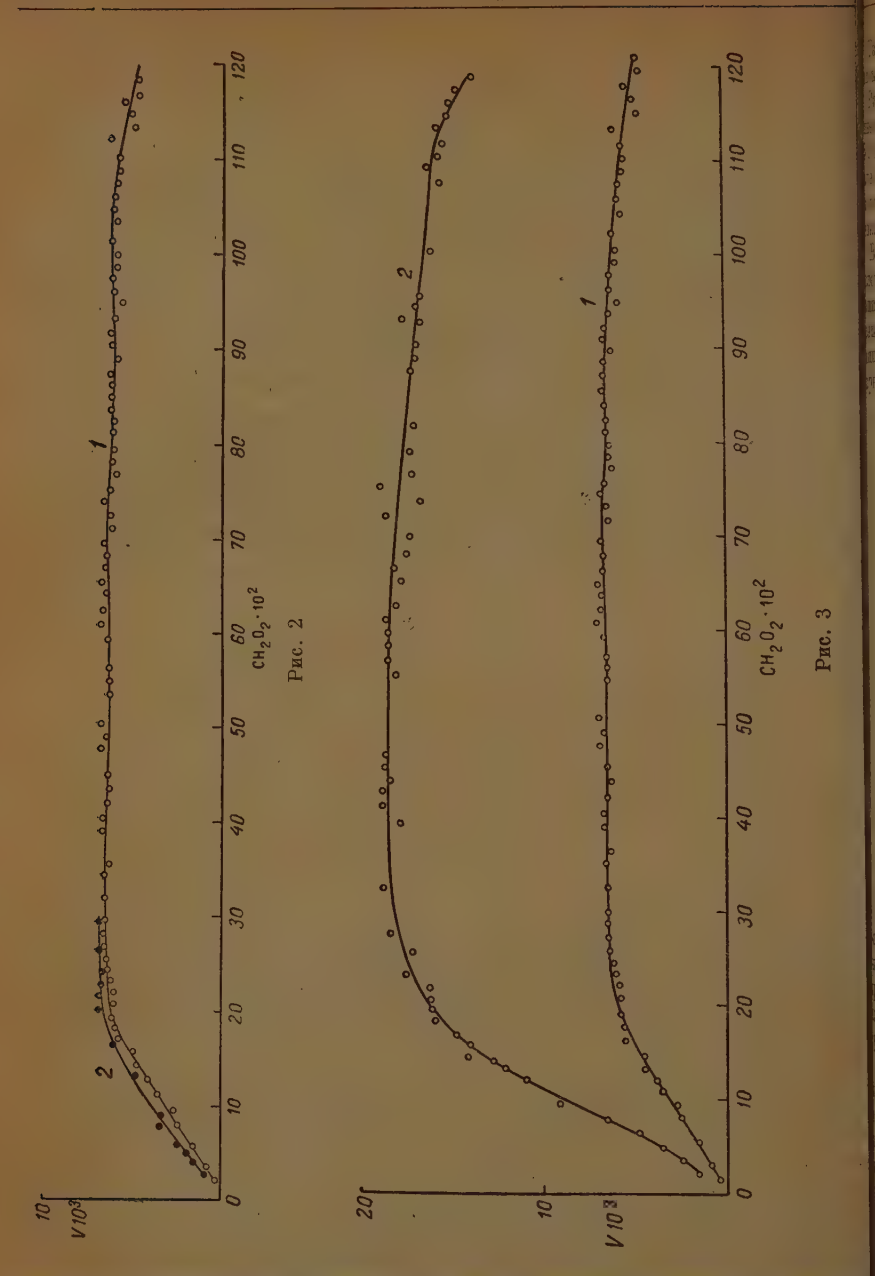


Рис. 2

Рис. 3

меньшее каталитическое действие. На рис. 4 кривая *1* отвечает первичной реакции, кривая *2* — вторичной. При вторичном действии субстрата осадок не растворяется полностью и с этим связано уменьшение скорости реакции в повторном опыте; значительная часть катализаторов отсутствует в сфере реакции и не участвует в образовании промежуточных веществ. Это предположение легко проверить экспериментально: при внесении нового количества перекиси водорода до образования осадка в первичном опыте кинетические кривые повторного действия катализаторов накладываются на кинетические кривые первичной реакции.

Таким образом изучаемый каталитический процесс представляет слу- і истинного катализа [2].

Рассмотрим влияние температуры на скорость реакции. На рис. 3 іетические кривые *1*, *2* отвечают температурам, соответственно, равным ', 45°С. Как видно из рис. 4, порядок реакции — один и тот же: вна- іе наблюдается возрастание кривых, затем имеет место независимость ірости от концентрации реагирующего вещества, и, наконец, скорость ікции падает приблизительно по прямой линии.

Весьма существенно, что по мере уменьшения концентрации H_2O_2, іедствие ее разложения, температурный коэффициент и энергия акти- ции не остаются постоянными: в области относительно большой концен- іации субстрата температурный коэффициент равен 2,8 и энергия акти- ции — 20,0 ккал, а при малой концентрации H_2O_2, в области первого рядка температурный коэффициент—30 и энергия активации—21,4 ккал.

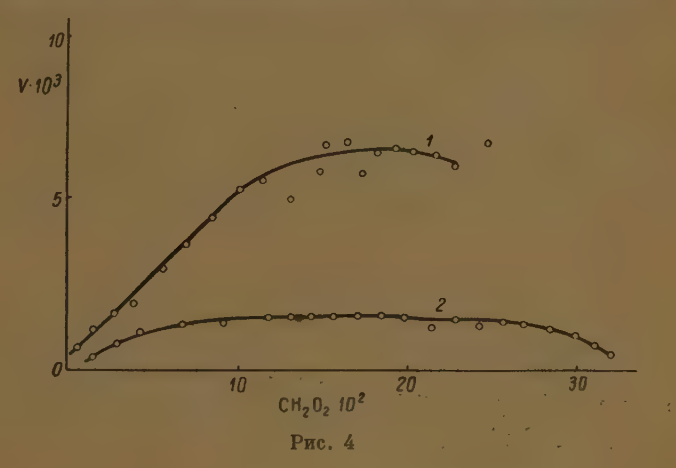


Рис. 4

Одним из нас [1] было доказано, что максимум кривой, или рост ско- істи в идеально-обратимом катализе, или разные температурные коэф- ициенты и энергия активации связаны с возникновением нескольких ромежуточных продуктов. При этом по числу максимумов и минимумов ли по числу температурных коэффициентов и энергий активаций можно ідить о числе промежуточных соединений.

Отсюда следует основной вывод относительно изучаемой реакции атализа. Наличие двух разных температурных коэффициентов и неко- ірый рост кинетических кривых при независимости скорости реакции т начальной концентрации субстрата явно указывают на возникновение вух различных активных промежуточных продуктов. С высказанным редположением о механизме стоят также в соответствии и колориметри- іские наблюдения; в начале реакции реакционная смесь имеет желто- іленый цвет, а к концу опыта реакционная смесь становится бесцветной, лишь после окончания реакции, когда катализ прекращается и перекись ідорода практически полностью оказывается разложенной, выпадает садок $CaWO_4$.

Кинетика процесса количественно может быть охвачена уравнением, ыведенным в предположении о возникновении двух промежуточных родуктов [1]. Значения констант скоростей показывают, что оба пред- олагаемых промежуточных продукта должны быть малоустойчивыми, и этом состоит одна из трудностей их выделения из раствора в чистом виде. 'становленная температурная зависимость указывает на то, что про- ежуточные продукты можно выделить при достаточно низкой температуре.

Повторные опыты показали, что выделение чистых промежуточны веществ при непосредственном взаимодействии H_2O_2 при низкой темпе ратуре с заранее приготовленной солью $CaWO_4$ представляет довольн трудную задачу. Тем не менее в этом направлении была проделана сери различных наблюдений. Реакцией обмена хлорида кальция с вольфра матом натрия получается продукт белого цвета $CaWO_4$. 10 мл 30% H_2O охлаждались сухим льдом, и постепенно при энергичном перемешивани прибавлялся к ней $CaWO_4$. Вся поверхность $CaWO_4$ окрашивается в желто зеленый цвет, и раствор постепенно становится окрашенным в тот же цве Интенсивность окраски раствора постепенно увеличивается, что связан с повышением концентрации промежуточного продукта, окрашенного желто-зеленый цвет. Выделение промежуточных продуктов из этого ра створа, как и следовало ожидать на основании повторных опытов, оказа лось невозможным, главным образом из-за малой их концентрации

Осадок, окрашенный в желто-зеленый цвет, полученный при взаимодействи $CaWO_4$ с охлажденной концентрированной H_2O_2, отфильтровывался через стеклянны фильтр, охлаждаемый снаружи сухим льдом, тщательно промывался сильно охлажде ным спиртом и эфиром и анализировался на перекисный кислород. Результаты анализ показали, что исследуемый продукт неоднороден, содержит перекисный кислоро причем проба, взятая с поверхности продукта, имеет больше перекисного кислород по сравнению с пробами, взятыми из нижних слоев. Эти опыты убеждают в том, что де ствительно получается промежуточный продукт перекисного характера, окрашенны в желто-зеленый цвет. Естественнее всего предположить, что к нему примешана н вступившая в реакцию исходная соль. Возможность одновременного образования ни шего перекисного соединения при этих опытах также не исключена.

Как указывалось, данные кинетического анализа приводят к пред положению об образовании при этом катализе двух промежуточны продуктов. Поэтому дальнейшие исследования были направлены к поиска второго активного промежуточного вещества. Если оставить лежать полу ченный препарат желто-зеленого цвета, то через некоторое время он стано вится белым. Как показали анализы белого продукта, в его состав входи перекисный кислород. При лежании на воздухе белый продукт постепенн теряет перекисный кислород, и в результате этого получается нормальны вольфрамат кальция.

В воде оба выделенных продукта быстро распадаются с выделение O_2 и образованием $CaWO_4$. Таким образом существование двух предпола гаемых промежуточных соединений доказано этими опытами.

Теперь предстоит трудная задача — выделить оба промежуточны продукта в чистом индивидуальном состоянии и установить их состав Достаточно чистыми они были получены следующими методами.

10 мл 30% H_2O_2 охлаждается до — 10° С и к ней прибавляется 10 мл охлажден ного приблизительно до 0° С водного раствора 6,2 г Na_2WO_4. К этой смеси прибавляетс очень малыми порциями при энергичном перемешивании тонко истертый сухой хлори кальция (около 4,3 г). По мере прибавления хлорида кальция смесь охлаждается сухи льдом, не допуская выделения твердой фазы. После прибавления всей порции хлорид кальция смесь оставляется стоять на сухом льду в течение 4—6 мин. Затем к ней при бавляется охлажденный сухим льдом чистый этиловый спирт в количестве 150—200 мл Из раствора выпадает желто-зеленый осадок.

Осадок отфильтровывается при отсасывании насосом через стеклянный фильтр охлаждаемый снаружи сухим льдом, промывается охлажденным спиртом и эфиром Полученный продукт в количестве около 0,15—0,25 г помещается в стеклянную туго плавкую узкую пробирку, которая соединяется с газовой бюреткой и подвергается нагреванию до 200° С. Выделенное количество кислорода, выраженное в молях, рас считывается на количество молей сухого остатка, получившегося после разложения продукта. Сухой остаток анлизировался на СаО и на WO_3 известными методами.

Получение описанным способом желто-зеленого продукта было не однократно повторено; иногда даже условия выделения были несколько изменены, однако состав продукта оставался достаточно постоянным. Отношение числа молей $CaO : WO_3 : O_2$, в среднем, приблизительно равно 1 : 1 : 2, что приводит к формуле $CaWO_8$.

Полученный первольфрамат кальция очень неустойчив: он может ниться только при очень низкой температуре. На воздухе $CaWO_8$ і комнатной температуре разлагается в течение нескольких минут, пеходя в новый первольфрамат белого цвета, который, в свою очередь, падается с образованием нормального вольфрамата кальция. На возду- разница в устойчивости обоих продуктов не так велика, чтобы можно ю получать в достаточно чистом виде белый первольфрамат разлоиием желто-зеленого. Чистый белый промежуточный продукт оказаь возможным получить в условиях подобных тем, в каких был получен лто-зеленый первольфрамат кальция, но осаждение его из раствора проводилось не чистым этиловым спиртом, а сырцом.

Осажденный белый продукт отфильтровывался через охлаждаемый снаружи стекный фильтр при отсасывании насосом, тщательно промывался чистым этиловым ртом и абсолютным эфиром и анализировался точно так же, как и желто-зеленый вольфрамат кальция.

Анализ бесцветного продукта приводит к формуле $CaWO_6$. Этот перьфрамат является мало устойчивым соединением. При анализе его после –12 час. лежания при комнатной температуре он потерял перекисного слорода около 25%.

Таким образом, предсказанные на основе данных кинетического ана- за два активных промежуточных продукта выделены в чистом виде, установлен их состав, что представляет прямое доказательство правильсти исходных положений и является главным итогом исследования.

Выделенные перекисные соединения не были до сих пор описаны в тературе.

Выводы

1. Изучена газометрически кинетика катализа перекиси водорода под иянием совместного присутствия солей кальция и вольфрамата. Установно, что каталитический процесс является случаем идеального катализа, и котором промежуточные вещества возникают мгновенно и обратимо.

2. Кинетические кривые вначале возрастают, переходят почти к полной зависимости от концентрации реагирующего вещества, и к концу реаки наблюдается падение скорости приблизительно по прямой линии; мпературный коэффициент в области нулевого порядка равен 2,8, и ергия активации — 20,0 ккал, а в области первого порядка температурй коэффициент равен 3 и энергия активации — 21,4 ккал.

3. Сделано предположение о том, что возрастание кинетических криx при независимости скорости реакции от начальной концентрации бстрата и разные температурные коэффициенты при различной концен- ации реагирующего вещества обусловлены образованием двух различx активных промежуточных соединений. Возникновением двух промеуточных продуктов можно полностью объяснить наблюдаемую кинетискую картину. Проверкой правильности высказанного предположения илось выделение двух новых предсказанных промежуточных соединий.

4. Разработана методика получения первольфраматов кальция и уставлен их состав.

Москва

Поступила
3.X.1950

ЛИТЕРАТУРА

Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, 25, 49, 1951; 24, 1450, 1950.
Г. А. Богданов Журн. физ. химии, 21, 51, 1947.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $PbO—B_2O_3$

И. Г. Мельникова, К. С. Евстропьев
и А. Я. Кузнецов

Чистые щелочно-боратные стекла обладают бóльшим электрически[м] сопротивлением, чем соответствующие щелочно-кремнеземные стекл[а] [1, 2]. Следовало ожидать, что и борно-свинцовые стекла также имею[т] большее сопротивление, чем кремнесвинцовые. Известно, что некоторы[е] свинцово-борные стекла находят применение в электротехнике. Однак[о] подробно электропроводность борно-свинцовых стекол не изучена. Ис[-] следованию электропроводности борно-свинцовых стекол в зависимост[и] от их состава и температуры и посвящена настоящая работа.

Стекла, подлежащие измерению, варились в платиновом тигле в лабо[-] раторной платиновой электропечи из химически чистых глета и борно[й] кислоты. По данным химического анализа исходные материалы содержали:

1) борная кислота B_2O_3	99,942%
Fe_2O_3	0,008%
» » SO_3	0,02%
нерастворимый осадок	0,03%
2) глет: PbO	99,397%
Fe_2O_3	0,003%
прочие примеси	0,6%.

Для выяснения влияния примесей исходных материалов на электро[-] проводность стекол были выполнены варки стекол с применением глета [и] сурика различного происхождения. Расхождения в значениях электро[-] проводности стекол одинакового химического состава, изготовленных и[з] различных сырых материалов, лежат в пределах точности измерени[я] (табл. 1). Во время процесса осветления расплав интенсивно перемешивал[-] ся платиновой мешалкой. Всего было сварено 33 стекла, составы их дан[ы] в табл. 2.

Расплавы, содержащие больше 70 мол.% PbO, быстро кристаллизуютс[я] при охлаждении. При содержании PbO, меньшем 21 мол.%, из расплаво[в] получаются молочного вида стекла, что, по мнению ряда авторов, связан[о] с расслаиванием расплавов. Таким образом в стеклообразном состояни[и] удалось получить сплавы с содержанием PbO в пределах 21—73%. Соста[в] контролировался химическим анализом и по плотности, так как изве[-] стно, что плотность свинцовых стекол весьма значительно изменяется [с] изменением содержания в них окиси свинца. Плотность стекол нам[и] измерялась с точностью до $\pm 0{,}005$, что отвечает 0,07% содержания PbO. Измерения электропроводности производились в интервале температу[р] 170—400° С. При более низких температурах стекла имеют сопротивлени[е] порядка 10^{18} ом·см, которое соизмеримо с сопротивлением изоляции наше[й] установки. При температурах выше 400° многие свинцово-боратные стекл[а] размягчаются.

Установка для измерения электропроводности стекол была описан[а] в нашей статье [3], посвященной изучению электропроводности свинцово[-] силикатных стекол.

Таблица 1

ияние качества исходных материалов на значение электропроводности стекол

№ текол	Исходный материал	Состав изготовленного стекла в мол. % по данным анализа	°С	Удельная проводимость $ом^{-1}$ $см^{-1}$
11_1	Сурик отечественный . . .	47,6 PbO 52,4 B_2O_3	290	$3{,}3 \cdot 10^{-12}$
11_2	Глет импортный	47,0 PbO 53,0 B_2O_3	300	$3{,}0 \cdot 10^{-12}$
13_2	Глет отечественный	53,7 PbO 46,4 B_2O_3	268	$2{,}8 \cdot 10^{-12}$
13_3	Глет импортный	53,0 PbO 47,0 B_2O_3	266	$2{,}6 \cdot 10^{-12}$

Таблица 2

Составы исследованных борно-свинцовых стекол в мол. %

№ стекол	Данные синтеза		Данные анализа		Данные, полученные по изм. плотности	
	PbO	B_2O_3	PbO	B_2O_3	PbO	B_2O_3
1	21,0	79,0	21,4	78,6	21,4	78,6
2	21,5	78,5				
3	24,0	76,0	24,0	76,0		
4	27,0	73,0			28,0	72,0
5	30,0	70,0	30,8	69,2	30,8	69,2
6	33,0	67,0	33,3	66,7		
7	36,0	64,0			36,4	63,6
8	39,0	61,0	39,5	60,5		
9	42,0	58,0			42,4	57,6
10_1	45,0	55,0	44,9	55,1	44,0	56,0
10_2	45,0	55,0			44,8	55,2
11_1	48,0	52,0			47,6	52,4
11_2	48,0	52,0	46,8	53,2	47,0	53,0
12_1			49,2	50,8		
12_2			46,4	53,6		
12_3	51,0	49,0	49,7	50,3	49,6	50,4
12_4					50,8	49,2
12_5					50,0	50,0
12_6	52,0	48,0			51,0	49,0
12_7					52,0	48,0
13_1			49,6	50,4	49,0	51,0
13_2	54,0	46,0	54,0	46,0	53,6	46,4
13_3					53,0	47,0
13_4	55,0	45,0			57,2	48,8
14_1	57,0	43,0			56,0	44,0
14_3					56,0	44,0
15_2	60,0	40,0	56,4	43,6	56,6	43,4
16_1	63,0	37,0			61,0	39,0
16_2			61,9	38,1	62,0	38,0
17_2	70,0	30,0			67,2	32,8
17_3					69,0	31,0
18_1	69,0	31,0			66,0	34,0
18_2	73,0	27,0	69,0	31,0	69,0	31,0

Зависимость электропроводности стекол от температуры

Удельная электропроводность стекол при различных температура[х] дана в табл. 3.

Как видно из таблицы, электропроводность стекла увеличиваетс[я] примерно в 10 раз при увеличении температуры на каждые 25° С.

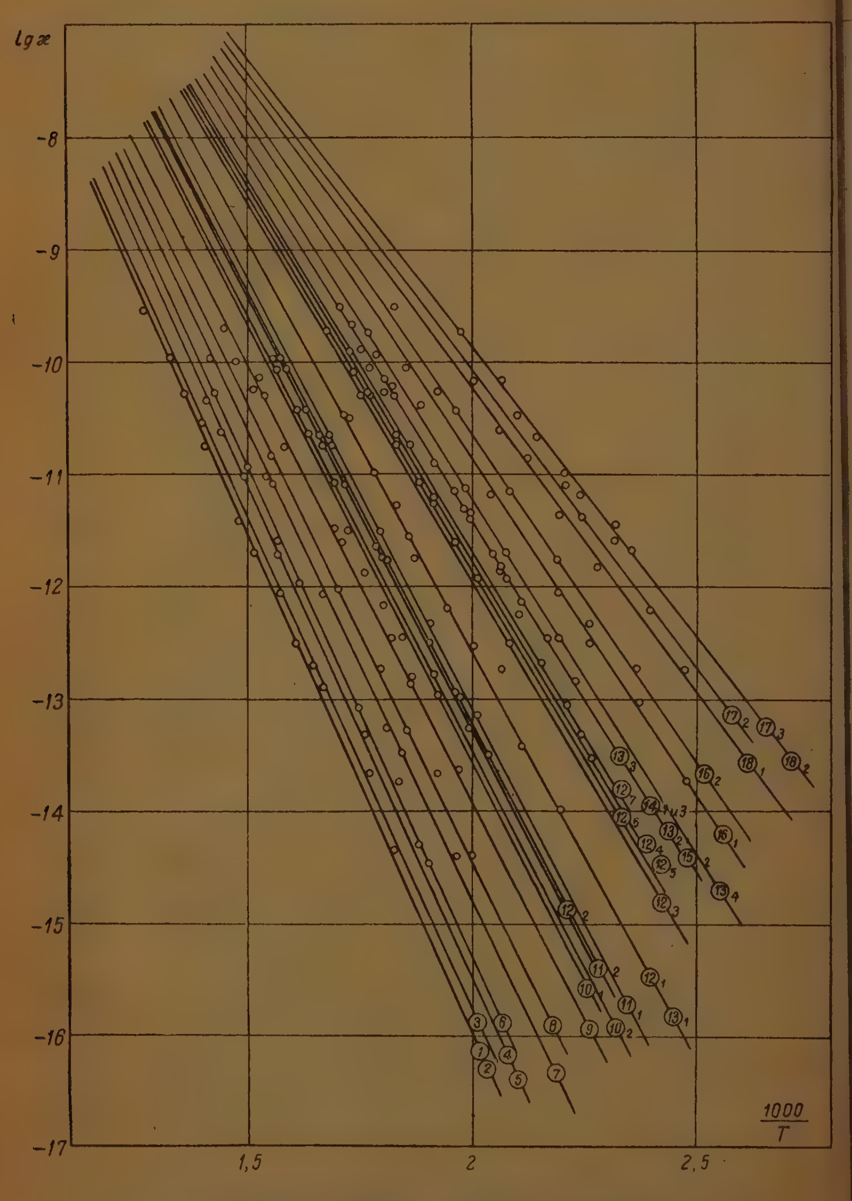


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности стекол борно-свинцовой системы

Таблица 3

Значения электропроводности стекол при различных температурах

№ стекла	Состав стекол в мол. %	t, °C	κ	−lg κ
1	2	3	4	5
	PbO 21,4	468	$5{,}5\cdot10^{-11}$	10,26
	B_2O_3 78,6	388	$2{,}0\cdot10^{-12}$	11,70
		350	$3{,}1\cdot10^{-13}$	12,51
		330	$1{,}3\cdot10^{-13}$	12,89
		310	$3{,}0\cdot10^{-14}$	13,53
	PbO 21,5	485	$1{,}1\cdot10^{-11}$	10,96
	B_2O_3 78,5	445	$1{,}8\cdot10^{-11}$	10,75
		406	$3{,}7\cdot10^{-12}$	11,43
		386	$1{,}5\cdot10^{-12}$	11,83
		328	$6{,}9\cdot10^{-14}$	13,16
		305	$2{,}9\cdot10^{-14}$	13,53
		296	$1{,}8\cdot10^{-14}$	13,74
		275	$4{,}6\cdot10^{-13}$	12,34
	PbO 24,1	448	$2{,}8\cdot10^{-11}$	10,56
	B_2O_3 75,9	408	$4{,}9\cdot10^{-12}$	11,31
		370	$8{,}9\cdot10^{-13}$	12,06
		335	$2{,}1\cdot10^{-13}$	12,63
		290	$2{,}3\cdot10^{-11}$	13,64
	PbO 28,0	420	$2{,}4\cdot10^{-11}$	10,62
	B_2O_3 12,0	400	$9{,}6\cdot10^{-12}$	11,02
		367	$2{,}0\cdot10^{-12}$	11,70
		365	$2{,}3\cdot10^{-12}$	11,64
		365	$2{,}3\cdot10^{-12}$	11,64
		348	$1{,}1\cdot10^{-12}$	11,96
		308	$1{,}1\cdot10^{-13}$	12,96
		260	$4{,}9\cdot10^{-15}$	14,31
		235	$9{,}1\cdot10^{-16}$	15,04
	PbO 30,8	445	$4{,}3\cdot10^{-11}$	10,37
	B_2O_3 69,2	420	$1{,}8\cdot10^{-11}$	10,75
		328	$2{,}0\cdot10^{-13}$	12,70
		293	$3{,}4\cdot10^{-14}$	13,47
		254	$3{,}6\cdot10^{-15}$	14,42
	PbO 33,3	434	$5{,}0\cdot10^{-11}$	10,31
	B_2O_3 66,7	396	$1{,}1\cdot10^{-11}$	10,96
		364	$2{,}3\cdot10^{-12}$	11,64
		300	$8{,}3\cdot10^{-14}$	13,09
		270	$1{,}8\cdot10^{-14}$	13,75
*	PbO 36,4	438	$1{,}0\cdot10^{-10}$(1)	10,00
	B_2O_3 63,6	378	$9{,}1\cdot10^{-12}$(1)	11,05
		370	$7{,}9\cdot10^{-12}$	11,11
		325	$8{,}1\cdot10^{-13}$	12,10
		308	$1{,}8\cdot10^{-13}$(1)	12,74
		280	$5{,}4\cdot10^{-14}$	13,27
		238	$3{,}6\cdot10^{-15}$(1)	14,44
	PbO 39,5	370	$1{,}4\cdot10^{-11}$	10,86
	B_2O_3 60,5	316	$9{,}3\cdot10^{-13}$	12,04
		310	$6{,}1\cdot10^{-13}$	12,22
		290	$1{,}8\cdot10^{-13}$	12,75
		265	$5{,}4\cdot10^{-14}$	13,27
		245	$2{,}1\cdot10^{-14}$	13,68
9	PbO 42,4	374	$5{,}2\cdot10^{-11}$	10,29
	B_2O_3 57,6	356	$1{,}8\cdot10^{-11}$	10,75
		316	$3{,}2\cdot10^{-12}$	11,50
		310	$2{,}4\cdot10^{-12}$	11,62
		290	$1{,}3\cdot10^{-12}$	11,89
		280	$6{,}6\cdot10^{-13}$	12,19
		265	$1{,}3\cdot10^{-13}$	12,89
$10_{(1)}$	PbO 44,0	386	$1{,}4\cdot10^{-10}$	9,86
	B_2O_3 56,0	348	$2{,}1\cdot10^{-11}$	10,68
		310	$3{,}2\cdot10^{-12}$	11,50
		270	$3{,}4\cdot10^{-13}$	12,47
		250	$1{,}1\cdot10^{-13}$	12,96
$10_{(2)}$	PbO 44,9	368	$8{,}8\cdot10^{-11}$	10,06
	B_2O_3 55,1	340	$2{,}2\cdot10^{-11}$	10,66
		290	$1{,}7\cdot10^{-12}$	11,77
		252	$1{,}6\cdot10^{-13}$	12,80
$11_{(1)}$	PbO 47,3	370	$1{,}1\cdot10^{-10}$	9,96
	B_2O_3 52,7	325	$1{,}9\cdot10^{-11}$	10,73
		290	$3{,}3\cdot10^{-12}$	11,49
		260	$4{,}6\cdot10^{-13}$	12,34
		230	$7{,}4\cdot10^{-14}$	13,14
$11_{(2)}$	PbO 46,8	350	$3{,}6\cdot10^{-11}$	10,45
	B_2O_3 53,2	300	$3{,}0\cdot10^{-12}$	11,53
		285	$1{,}8\cdot10^{-12}$	11,75
		262	$3{,}6\cdot10^{-13}$	12,45
		248	$1{,}4\cdot10^{-13}$	12,86
		242	$1{,}1\cdot10^{-13}$	12,96
		225	$3{,}0\cdot10^{-14}$	13,53
		215	$2{,}2\cdot10^{-14}$	13,66
$12_{(1)}$	PbO 49,2	350	$1{,}6\cdot10^{-10}$	9,80
	B_2O_3 50,8	310	$2{,}9\cdot10^{-11}$	10,54
		285	$6{,}3\cdot10^{-12}$	11,21
		256	$1{,}2\cdot10^{-12}$	11,93
		230	$2{,}9\cdot10^{-13}$	12,54
		205	$5{,}9\cdot10^{-14}$	13,23
		196	$1{,}9\cdot10^{-14}$	13,73
$12_{(2)}$	PbO 46,4	350	$3{,}6\cdot10^{-10}$	9,45
	B_2O_3 53,6	320	$8{,}1\cdot10^{-11}$	10,10
		294	$2{,}0\cdot10^{-11}$	10,70
		258	$2{,}7\cdot10^{-12}$	11,57
		235	$5{,}3\cdot10^{-13}$	12,28
$12_{(3)}$	PbO 49,6	330	$1{,}3\cdot10^{-10}$	9,89
	B_2O_3 50,4	300	$5{,}4\cdot10^{-11}$	10,27
		285	$2{,}3\cdot10^{-11}$	10,64
		265	$9{,}2\cdot10^{-12}$	11,05
		250	$2{,}6\cdot10^{-12}$	11,59
		230	$2{,}0\cdot10^{-12}$	11,70
		210	$3{,}3\cdot10^{-13}$	12,49

* Значения электропроводности с
ексом (1) — для первого образца,
индекса — для второго образца.

Таблица 3 (продолжение)

№ стекла	Состав стекол в мол. %	t, °C	κ	−lg κ
1	2	3	4	5
$12_{(4)}$	PbO 50,8	325	$1{,}9\cdot10^{-10}$	9,73
	B_2O_3 49,2	296	$5{,}1\cdot10^{-11}$	10,30
		265	$1{,}7\cdot10^{-11}$	10,77
		250	$5{,}4\cdot10^{-12}$	11,27
		195	$2{,}1\cdot10^{-13}$	12,68
		175	$5{,}0\cdot10^{-14}$	13,31
$12_{(5)}$	PbO 50,0	310	$1{,}2\cdot10^{-10}$	9,92
	B_2O_3 50,0	295	$4{,}6\cdot10^{-11}$	10,34
		276	$2{,}2\cdot10^{-11}$	10,66
$12_{(6)}$	PbO 51,0	276	$1{,}8\cdot10^{-11}$	10,75
	B_2O_3 49,0	260	$8{,}0\cdot10^{-12}$	11,10
		240	$2{,}4\cdot10^{-12}$	11,62
		224	$1{,}1\cdot10^{-12}$	11,96
		170	$2{,}6\cdot10^{-14}$	13,59
$12_{(7)}$	PbO 52,0	305	$9{,}7\cdot10^{-11}$	10,12
	B_2O_3 48,0	250	$6{,}3\cdot10^{-12}$	11,21
		230	$2{,}2\cdot10^{-12}$	11,66
		206	$5{,}6\cdot10^{-13}$	12,26
		180	$8{,}8\cdot10^{-14}$	13,06
$13_{(1)}$	PbO 49,6	356	$1{,}1\cdot10^{-10}$	9,96
	B_2O_3 50,4	315	$3{,}4\cdot10^{-11}$	10,47
		268	$2{,}8\cdot10^{-12}$	11,56
		275	$5{,}2\cdot10^{-12}$	11,29
		245	$5{,}8\cdot10^{-13}$	12,24
		200	$3{,}6\cdot10^{-14}$	13,45
		180	$1{,}0\cdot10^{-14}$	14,00
$13_{(2)}$	PbO 53,6	290	$1{,}1\cdot10^{-10}$	9,96
	B_2O_3 46,4	240	$1{,}4\cdot10^{-12}$	11,14
		216	$1{,}7\cdot10^{-12}$	11,77
$13_{(3)}$	PbO 53,0	345	$1{,}7\cdot10^{-10}$	9,77
	B_2O_3 47,0	300	$2{,}0\cdot10^{-11}$	10,70
		266	$2{,}6\cdot10^{-12}$	11,59
		255	$1{,}2\cdot10^{-12}$	11,92
		235	$4{,}4\cdot10^{-13}$	12,35
		230	$2{,}6\cdot10^{-13}$	12,59
		215	$1{,}5\cdot10^{-13}$	12,83
		210	$8{,}7\cdot10^{-14}$	13,06
$13_{(4)}$	PbO 57,2	296	$4{,}2\cdot10^{-11}$	10,38
	B_2O_3 42,8	266	$1{,}8\cdot10^{-11}$	10,75
		234	$7{,}0\cdot10^{-12}$	11,16
		210	$1{,}9\cdot10^{-12}$	11,73
		185	$3{,}5\cdot10^{-13}$	12,46
$14_{(1)}$	PbO 56,0	320	$2{,}7\cdot10^{-10}$	9,57
	B_2O_3 44,0	300	$1{,}3\cdot10^{-10}$	9,89
		280	$4{,}5\cdot10^{-11}$	10,35
		252	$1{,}1\cdot10^{-11}$	10,96
		234	$4{,}7\cdot10^{-12}$	11,33
		212	$1{,}4\cdot10^{-12}$	11,86
		176	$1{,}5\cdot10^{-13}$	12,83
		150	$2{,}1\cdot10^{-14}$	13,68

№ стекла	Состав стекол в мол. %	t, °C	κ	−lg κ
1	2	3	4	5
$14_{(3)}$	PbO 56,0	295	$8{,}3\cdot10^{-11}$	10,0
	B_2O_3 44,0	285	$5{,}0\cdot10^{-11}$	10,3
		250	$1{,}3\cdot10^{-11}$	10,8
		230	$4{,}5\cdot10^{-12}$	11,3
		215	$1{,}4\cdot10^{-12}$	11,8
		200	$7{,}5\cdot10^{-13}$	12,1
		190	$3{,}4\cdot10^{-13}$	12,4
$15_{(2)}$	PbO 56,4	310	$2{,}1\cdot10^{-10}$	9,6
	B_2O_3 43,6	280	$5{,}8\cdot10^{-11}$	10,2
		230	$3{,}9\cdot10^{-12}$	11,4
		210	$1{,}1\cdot10^{-12}$	11,9
		200	$5{,}6\cdot10^{-13}$	12,2
		150	$1{,}4\cdot10^{-14}$	13,8
$16_{(1)}$	PbO 61,0	285	$2{,}6\cdot10^{-10}$	9,5
	B_2O_3 39,0	265	$7{,}7\cdot10^{-11}$	10,1
		235	$2{,}1\cdot10^{-11}$	10,6
		230	$1{,}6\cdot10^{-11}$	10,8
		210	$4{,}8\cdot10^{-12}$	11,3
		200	$3{,}2\cdot10^{-12}$	11,5
		196	$2{,}7\cdot10^{-12}$	11,5
$16_{(2)}$	PbO 62,0	280	$3{,}2\cdot10^{-10}$	9,5
	B_2O_3 38,0	250	$5{,}6\cdot10^{-11}$	10,2
		240	$3{,}5\cdot10^{-11}$	10,4
		210	$7{,}1\cdot10^{-12}$	11,1
		186	$1{,}7\cdot10^{-12}$	11,7
		170	$4{,}7\cdot10^{-13}$	12,3
		152	$1{,}9\cdot10^{-13}$	12,7
$17_{(2)}$	PbO 67,2	230	$7{,}4\cdot10^{-11}$	10,1
	B_2O_3 32,8	200	$1{,}5\cdot10^{-11}$	10,8
		188	$8{,}4\cdot10^{-12}$	11,0
		176	$4{,}2\cdot10^{-12}$	11,3
		160	$1{,}7\cdot10^{-12}$	11,7
		148	$7{,}0\cdot10^{-13}$	12,1
$17_{(3)}$	PbO 69,0	236	$2{,}0\cdot10^{-10}$	9,7
	B_2O_3 31,0	215	$7{,}2\cdot10^{-11}$	10,1
		196	$2{,}4\cdot10^{-11}$	10,6
		176	$7{,}4\cdot10^{-12}$	11,
		162	$2{,}8\cdot10^{-12}$	11,
		156	$2{,}0\cdot10^{-12}$	11,
$18_{(1)}$	PbO 66,0	215	$2{,}8\cdot10^{-11}$	10,
	B_2O_3 34,0	186	$4{,}5\cdot10^{-12}$	11,
		170	$1{,}5\cdot10^{-12}$	11,
		134	$1{,}7\cdot10^{-13}$	12,
$18_{(2)}$	PbO 69,0	235	$1{,}7\cdot10^{-10}$	9,
	B_2O_3 31,0	205	$3{,}6\cdot10^{-11}$	10,
		184	$1{,}1\cdot10^{-11}$	10,
		178	$6{,}8\cdot10^{-12}$	11,
		162	$4{,}0\cdot10^{-12}$	11,
		156	$2{,}2\cdot10^{-12}$	11,

Для всех стекол зависимость $\lg \varkappa - \frac{1}{T}$ (рис. 1) графически выражается ямыми, так как оказывается справедливым уравнение:

$$\varkappa = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}.$$

Наклон прямых к оси ординат непрерывно возрастает по мере увеличения содержания в стеклах борного ангидрида, т. е. температурный коэффициент электропроводности возрастает с увеличением содержания в стек- B_2O_3; иными словами, с увеличением сопротивления стекол проходит увеличение и температурного коэффициента электросопротивления.

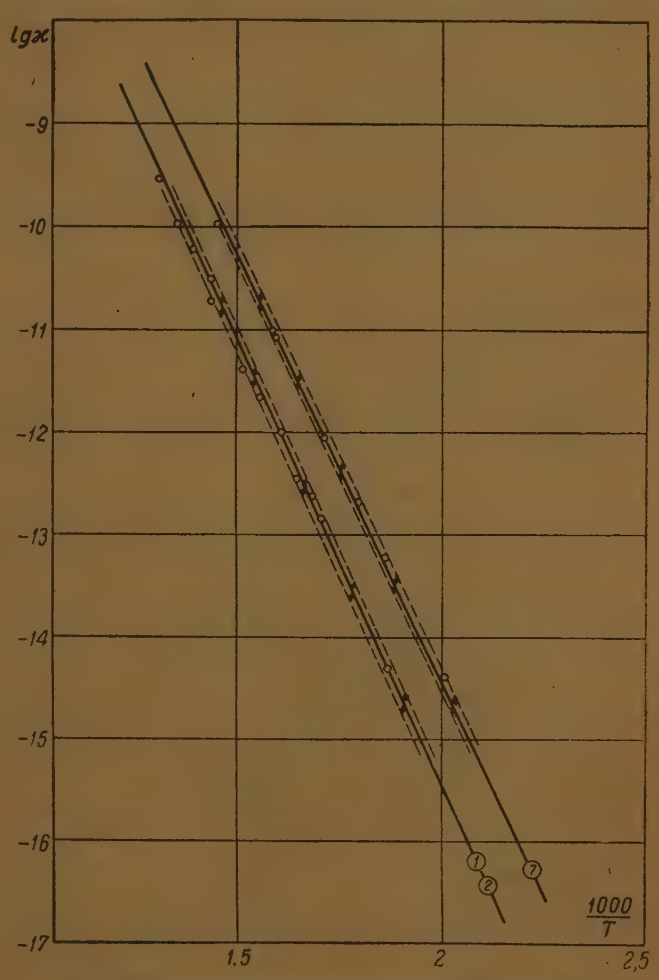


Рис. 2. Воспроизводимость результатов измерений

Воспроизводимость результатов измерения можно проследить на теклах одного состава различных варок (стекло 1 и стекло 2 абл. 3) и на стеклах одной варки (стекло 7 табл. 3). Из рис. 2 можно идеть, в каких пределах воспроизводились результаты отдельных изме-

рений. На прямых $\lg \varkappa - \frac{1}{T}$ стрелками показан интервал воспроизводимости. Так, из рисунка видно, что для стекол 1 и 2 наибольшая разница в значениях логарифма электропроводности для одной и той же температуры 13,76—13,56, для стекла 7 разница составляет 13,92—13,72.

Путем экстраполяции находим, что при комнатных температурах сопротивление стекол, содержащих 40 мол.% B_2O_3 и меньше, достигает 10^{17} ом·см, для стекол с большим содержанием борного ангидрида увеличивается до 10^{22} ом·см. Таким образом, борно-свинцовые стекла, содержащие значительное количество борного ангидрида, имеют сопротивление превосходящее сопротивление одного из лучших изоляторов — плавленого кварца ($\rho = 10^{18}$ ом·см).

К сожалению, эти стекла из-за малой химической устойчивости непригодны для практического использования, но они могут рассматриваться как основа при разработке практических стекол с высокими изоляционными свойствами. Сопротивление борного ангидрида при комнатных температурах достигает примерно 10^{23} ом·см, а кварца 10^{18} ом·см. Повышенное сопротивление борных стекол, надо думать, обусловлено высокими изоляционными свойствами самого борного ангидрида. Структурная сетка борного ангидрида в энергетическом отношении более прочна, нежели сетка кремнезема. Подтверждением этого может служить различие в теплотах образования борного ангидрида (340 ккал) и кварца (204 ккал).

Зависимость электропроводности от состава

На рис. 3 представлены изотермы электропроводности борно-свинцовых стекол. Изотермы даны для трех температур: 200, 300 и 400° С.

Из рисунка видно, что изотермы состоят из отрезков прямых, пересекающихся в некоторых точках. При всех температурах имеет место возрастание электропроводности при увеличении содержания в стекле окиси свинца.

Изотермы логарифма электропроводности образованы отрезками прямых, пересекающихся в точках, отвечающих соединениям $PbO \cdot 2B_2O_3$ (стекло 6), $5PbO \cdot 4B_2O_3$ (стекла 13_2 и $14_{1,3}$) и $2PbO \cdot B_2O_3$ (стекло 18). Исключение составляет область стекол, содержащих PbO от 49 до 51 мол. %. На рис. 3 приведена диаграмма состояния системы PbO — B_2O_3 [4].

Таким образом, в области, ограниченной определенными соединениями, между которыми в случае кристаллизации расплава возможно образование эвтектики, электропроводность стекол изменяется с составом по экспоненте. Эта же закономерность часто наблюдается при исследовании электропроводности бинарных солеобразных и стеклообразных расплавов. К. С. Евстропьев [5] считает, что аддитивность логарифма электропроводности стекол по их составу свидетельствует об аддитивности энергии структурных связей компонентов, образующих бинарную эвтектику. Последнее рассматривается как косвенное указание на микрогетерогенную природу стекол.

Особый интерес представляет область составов, отвечающих 50 мол. % PbO. Здесь наблюдается резкий скачок электропроводности с изменением содержания в стекле PbO. На участке, где состав меняется на 1% (от 49 до 50 мол. % PbO), электропроводность претерпевает десятикратное изменение. На остальных участках изотермы десятикратному изменению электропроводности соответствуют изменения в составе PbO примерно на 9—10 мол. %.

Чтобы убедиться в правильности обнаруженного нами резкого изменения $\varkappa$, были проведены дополнительные варки стекол, составы которых лежат в пределах 42—57 мол. % PbO. Таким образом всего изготовлено и измерено дополнительно 12 стекол. На рис. 3 повторные варки обозначены соответствующими значками, отвечающими номеру варки. Так, обозна-

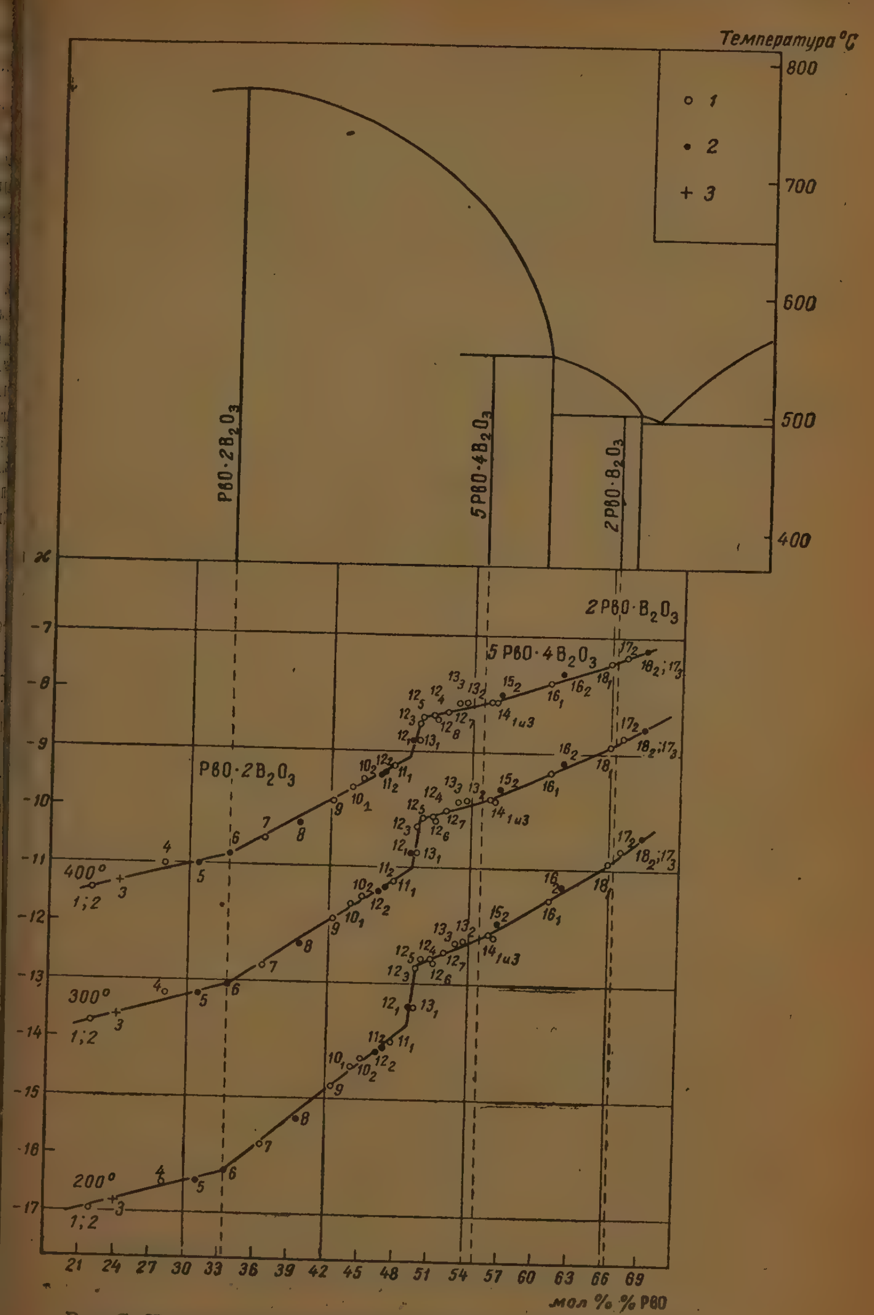


Рис. 3. Изотермы электропроводности борно-свинцовых стекол.
Обозначения: *1* — состав в мол.% по измерениям плотности; *2* — состав в мол.% по данным анализа; *3* — синтез

...не 12_7 отвечает седьмой варке стекла с синтетическим составом 51 мол.% ...О, 49 мол.% B_2O_3.

Составы изготовленных стекол были тщательно исследованы аналити
чески и была измерена плотность каждого из этих стекол. По криво
зависимости плотности борно-свинцовых стекол от их состава можно был
проверить правильность химического анализа. Каждое из стекол изме
рялось дважды для проверки воспроизводимости измерения. Такое боль
шое количество измерений в области составов 49—51 мол.% PbO проводи
лось для подтверждения того, что обнаруженный скачок электропровод
ности действительно существует и не связан с ошибками опыта. В на
стоящий момент мы не располагаем данными, которые могли бы объяс
нить природу этого скачка.

Таблица 4

Значения энергии активации для стекол борно-свинцовой системы

№ стекол	Состав стекол в мол. %		B	Q
	PbO	B_2O_3		
1	21,4	78,6	9000	83 000
2	21,5	78,5	9000	83 000
3	24,1	75,9	8800	81 000
4	28,0	72,0	8800	81 000
5	30,8	69,2	8800	81 000
6	33,3	66,7	8800	81 000
7	36,4	63,6	8300	76 000
8	39,5	60,5	8200	75 000
9	42,4	57,6	7800	72 000
10_1	44,0	56,0	7800	72 000
11_2	46,8	53,2	7800	72 000
12_6	51,0	49,0	6700	62 000
13_3	53,0	47,0	6400	59 000
14_3	56,0	44,0	6400	59 000
15_2	56,4	43,6	6400	59 000
16_1	61,0	39,0	5800	53 000
17_2	67,2	32,8	5300	49 000
18_2	69,0	31,0	5200	48 000

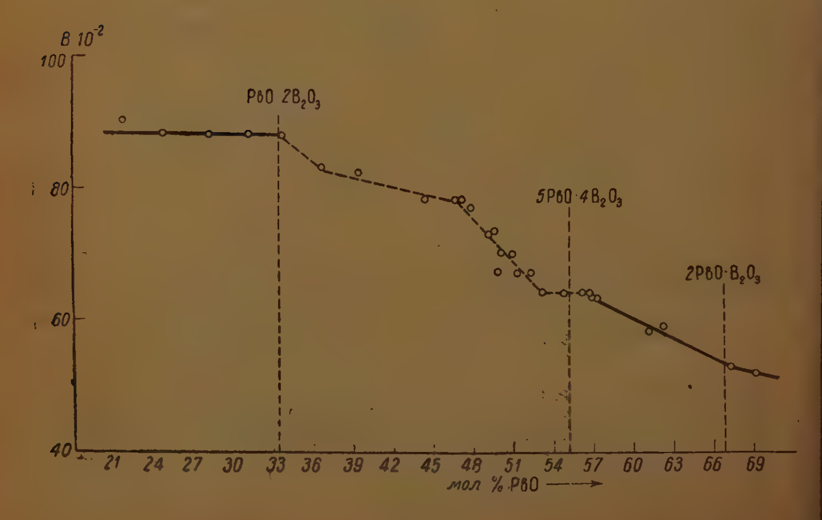


Рис. 4

В табл. 4 даны значения энергии активации, подсчитанные по извест-эму соотношению Я. И. Френкеля $Q = 2\,RB$, где Q — энергия активации, гнесенная к 1 молю вещества, R — газовая постоянная в калориях, — постоянная в уравнении $\ln \varkappa = A - \frac{B}{T}$ ($B = 2{,}304\ b$, где b — по-оянная уравнения $\lg \varkappa = a - \frac{b}{T}$).

Значения энергии активации для исследованных стекол превосходят о своей величине значения энергии активации для других ранее иссле-ованных стекол.

У свинцово-кремнеземных стекол энергия активации составляет римерно 50 ккал, в то время как у борно-свинцовых стекол ее значение эходит до 83 ккал. Энергия активации для плавленого кварца по данным иектропроводности составляет около 80 ккал/моль.

Энергия активации борно-свинцовых стекол по данным вязкости эставляет около 200 ккал, что примерно в три раза превосходит энергию ктивации, соответствующую электропроводности. Энергия активации язкости кремне-свинцовых стекол значительно меньше и равна примерно 50 ккал на моль [6].

Зависимость коэффициента B от состава (рис. 4) выражается отрезками рямой, пересекающимися в точках, отвечающих по составу химическим со-динениям $PbO \cdot 2B_2O_3$; $5PbO \cdot 4B_2O_3$; $2PbO \cdot B_2O_3$. Значения коэффициента озрастают с увеличением в стеклах содержания борного ангидрида.

Выводы

1. Измерена удельная электропроводность стекол системы $PbO—B_2O_3$ а участке, где содержание PbO меняется от 21,4 до 69 мол.% в интер-але температур 170—400° С.

2. Найдено, что зависимость электропроводности стекол от температуры довлетворительно следует формуле $\lg \varkappa = a - \frac{b}{T}$.

3. Установлено возрастание электропроводности стекол с увеличением одержания окиси свинца.

4. Логарифм электропроводности линейно возрастает с увеличением одержания PbO в стеклах.

5. Изотермы логарифма электропроводности претерпевают изломы точках, соответствующих в диаграмме состояния системы соединениям $PbO \cdot 2B_2O_3$; $5PbO \cdot 4B_2O_3$; $2PbO \cdot B_2O_3$.

Обнаружен резкий скачок электропроводности в области состава, от-вечающего 50 мол. % PbO.

6. Вычислена энергия активации стекол.

Установлено, что борно-свинцовые стекла имеют высокую энергию ктивации. Энергия активации стекол возрастает с увеличением в стеклах одержания B_2O_3.

Ленинград

Поступила
3.X.1950

ЛИТЕРАТУРА

С. А. Шукарев и Р. Л. Мюллер, Журн. физ. химии, 1, 625, 1930.
E. Seddon, E. J. Tippett, E. S. Turnel, Journ. Soc. Glass. Techn., 16, 450, 1932.
А. Я. Кузнецов, К. С. Евстропьев, Н. Г. Мельникова, Журн. техн. физики XXI, 104, 1951.
R. F. Geller u. E. N. Bunting, Journ. of Research of the National Bureau of Standards, 1937, 18 (5), 585.
К. С. Евстропьев, Изв. АН СССР, сер. физ., IV, № 4, 1940.
Б. А. Поспелов, Диссертация, Ленинград, 1947.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

II. ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ СРЕДЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА

А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев

Процессы каталитической полимеризации являются своеобразными цепными реакциями и протекают, повидимому, по так называемому карбониевому механизму, согласно которому активные центры являются соединениями ионного типа — содержат на конце трехвалентный положительный углерод. Ионный характер этих процессов подтверждается тем обстоятельством, что эти реакции существенно зависят от диэлектрической постоянной среды, в которой протекает полимеризация.

В работе Пепера [1] было показано, что скорость каталитической полимеризации возрастает с ростом диэлектрической постоянной растворителя. При исследовании влияния воды на каталитическую полимеризацию стирола со $SnCl_4$ Пепером было найдено, что вода снижает скорость каталитической полимеризации в растворителях с различной диэлектрической постоянной.

В нашей работе [2] было установлено, что H_2O и HCl ускоряют каталитическую полимеризацию в системе стирол, $SnCl_4$, хлористый этил.

В растворителе CCl_4 Вильямс [3] наблюдал ингибирующее действие HCl при полимеризации стирола с катализатором $SnCl_4$.

Представлялось интересным исследовать влияние HCl на каталитическую полимеризацию в зависимости от диэлектрической постоянной среды. В настоящей работе нами исследовалась каталитическая полимеризация стирола со $SnCl_4$ в различных растворителях, а также влияние HCl на этот процесс в зависимости от диэлектрической постоянной среды.

Результаты исследования

Исследовалась скорость каталитической полимеризации стирола со $SnCl_4$ в растворителях: циклогексане, хлористом этиле, дихлорэтане и ортонитротолуоле. Изучалось также влияние добавок HCl на скорость процесса в этих же растворителях. Исследования проводились при 20° С дилатометрическим методом.

На рис. 1, 2, 3, 4 приведены кривые, характеризующие протекание реакции в различных растворителях, а также влияние добавок HCl в тех же растворителях. Было установлено, что с возрастанием диэлектрической постоянной растворителя скорость каталитической полимеризации возрастает.

Как видно на рис. 1, 2, 3, 4, влияние HCl на каталитическую полимеризацию стирола в различных растворителях различно. В растворителях хлористом этиле, дихлорэтане и ортонитротолуоле добавка HCl вызывала возрастание скорости полимеризации; причем, в дихлорэтане добавка HCl вызывает большее возрастание скорости, чем в хлористом этиле. Однако в ортонитротолуоле ускоряющее влияние добавки HCl меньше, чем в хлористом этиле и дихлорэтане. При проведении реакции в циклогексане

астворителе с диэлектрической постоянной, близкой к диэлектрической стоянной CCl_4) наблюдались начальные периоды ингибирования. Добавка HCl не вызвала возрастания продолжительности периодов ингибирования.

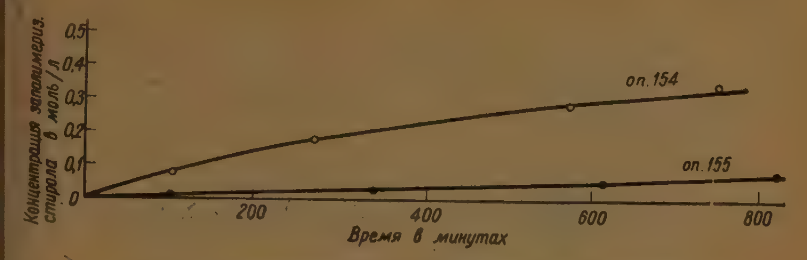


Рис. 1. Полимеризация в растворителе циклогексане

№ опыта	Начальная концентрация стирола в моль/л	Концентрация $SnCl_4$ в моль/л	Концентрация HCl в моль/л
154	1,00	0,063	0
155	1,21	0,061	0,06

Добавка HCl в циклогексане вызывала снижение скорости полимеризации, причем это снижение скорости не носит характера временного ингибирования, как это наблюдал Вильямс в растворителе CCl_4. При длительном наблюдении возрастание скорости процесса во времени в присутствии HCl не наблюдалось. Интересно отметить, что и в растворителе

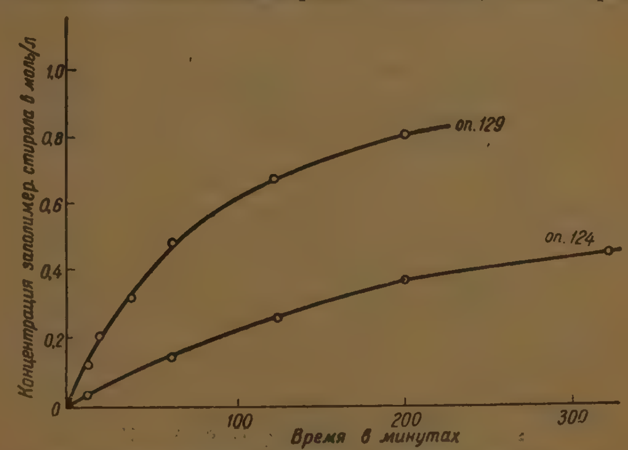


Рис. 2. Полимеризация в растворителе хлористом этиле

№ опыта	Начальная концентрация стирола в моль/л	Концентрация $SnCl_4$ в моль/л	Концентрация HCl в моль/л
124	0,9254	0,0197	0
129	1,074	0,021	0,0190

иклогексане, как и в хлористом этиле [2], в области высоких концентраций ирола, наблюдалось возрастание скорости реакции во времени. В присутствии HCl этот эффект не имел места. Соответствующие кривые приведены на рис. 5.

Как видно из сравнения кривых на рис. 1 и 2, скорость полимеризации ри переходе от циклогексана к хлористому этилу резко возрастает. Наличие такого большого влияния диэлектрической постоянной растворителя скорость реакции указывало на необходимость учета изменения диэлек-

трической постоянной среды при исследовании зависимости скорост[и] реакции каталитической полимеризации стирола от концентрации моно[-] мера в растворителе хлористом этиле.

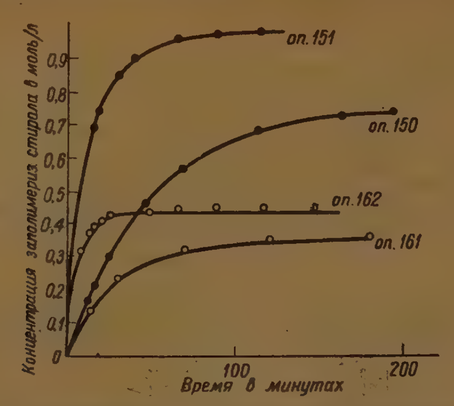


Рис. 3. Полимеризация в растворителе дихлорэтане

№ опыта	Начальная концентрация стирола в моль/л	Концентрация $SnCl_4$ в моль/л	Концентрация HCl в моль/л
150	1,045	0,0108	0
151	1,073	0,0113	0,0118
161	0,562	0,0112	0
162	0,573	0,0122	0,0110

Существенно было исследовать эту зависимость в растворах с одинако[-] вой диэлектрической постоянной. Это условие было осуществлено таки[м] образом, что к системе прибавлялся бензол в таком количестве, что пр[и]

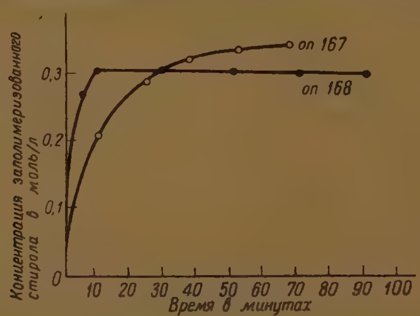


Рис. 4. Полимеризация в растворителе ортонитротолуоле

№ опыта	Начальная концентрация стирола в моль/л	Концентрация $SnCl_4$ в моль/л	Концентрация HCl в моль/л
167	0,5050	0,0089	0
168	0,5474	0,0102	0,0189

вариации концентрации стирола сумма объемных процентов бензола и стирола оставалась постоянной.

При этом было найдено, что скорость реакции каталитической полимеризации стирола со $SnCl_4$ пропорциональна квадрату концентрации стирола, аналогично результатам, полученным Пепером для каталитической полимеризации стирола в дихлорэтане [4]. Соответствующие данные приведены на рис. 6.

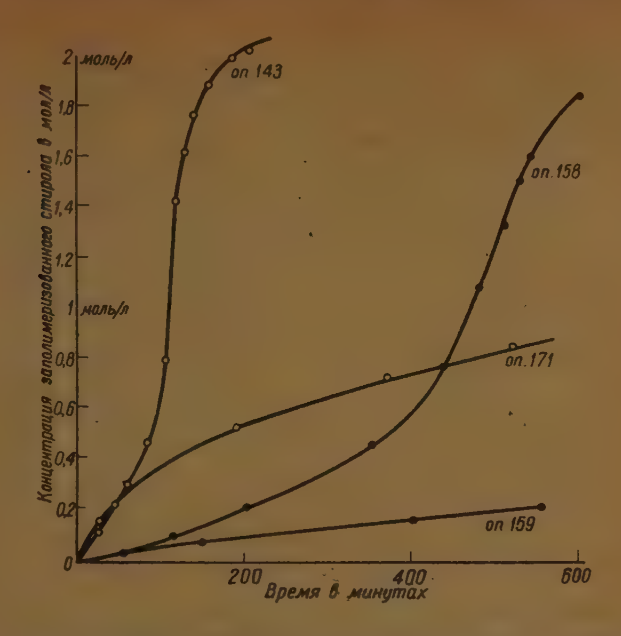


Рис. 5. Полимеризация в растворителях хлористом этиле и циклогексане при высокой концентрации мономера

№ опыта	Растворитель	Концентрация стирола в моль/л	Концентрация $SnCl_4$ в моль/л	Концентрация HCl в моль/л
143	хлор. этил	2,554	0,0180	0
171	»	2,791	0,0038	0,089
158	циклогексан	2,615	0,1196	0
159	»	2,655	0,1190	0,160

Таблица 1

Растворитель	Начальная концентр. стирола в моль/л	Концентр. $SnCl_4$ в моль/л	Концентр. HCl в моль/л	[η]	% полимеризации	Молекулярный вес полистирола*
Циклогексан	1,131	0,0283	0	0,75	23,2	1,741
»	1,21	0,0613	0,060	0,50	13,28	773
»	2,615	0,1196	0	0,82	71,55	2,081
»	2,655	0,1190	0,160	0,50	32,40	773
Хлористый этил	0,9254	0,01969	0	2,00	73.73	12,370
» »	0,6161	0,0080	0	1,77	73,68	9,697
» »	1,074	0,0213	0,019	1,296	88,28	5,199
Дихлорэтан	1,045	0,0108	0	1,74	74,45	9,372
»	1,073	0,0113	0,0118	1,245	90,72	4,798
»	0,562	0,0112	0	0,9592	62,95	2,848
»	0,573	0,0122	0,0110	0,748	75,36	1,732
Ортонитротолуол	0,5050	0,0089	0	0,9539	69,88	2,817
»	0,5474	0,0102	0,0189	0,630	56,96	1,228

* Молекулярный вес рассчитан по формуле $M = 104 \cdot P$, где P — средняя степень полимеризации. P определялось из соотношения $[\eta] = k' P^a$, где $k' = 0{,}1833$, $a = 1/2$, $[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{уд}}{c}$ (c в моль/л) (см. [2]).

Нами исследовалась также вязкость растворов полимеров, полученных при каталитической полимеризации стирола в различных растворителях при наличии и отсутствии добавок HCl. Измерения проводились при 20° С. Соответствующие данные приведены в табл. 1.

Из данных таблицы видно, что при переходе от циклогексана к хлористому этилу наблюдается возрастание молекулярного веса полистирола, однако при переходе от хлористого этила к дихлорэтану и ортонитротолуолу с возрастанием диэлектрической постоянной растворителя молекулярный вес не только не растет, но даже несколько понижается.

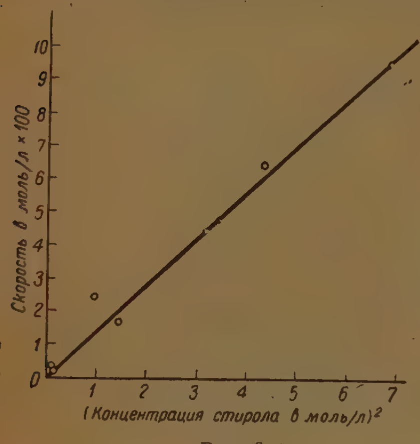


Рис. 6

Во всех исследованных растворителях добавки HCl вызывали понижение молекулярного веса полистирола.

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных выше рис. 1, 2, 3, 4 скорость реакции возрастает с ростом диэлектрической постоянной среды.

При переходе от циклогексана к хлористому этилу это возрастание скорости сопровождается увеличением молекулярного веса.

В нашей работе [2] было показано, что для каталитической полимеризации стирола средняя степень полимеризации

$$P = \frac{K_2}{K_3} A.$$

K_2 — скорость роста цепи, K_3 — скорость обрыва цепи, A — концентрация мономера. Поэтому наблюдаемое увеличение молекулярного веса, очевидно, обусловлено возрастанием отношения $\frac{K_2}{K_3}$ * с ростом диэлектрической постоянной среды; возможно, что рост значения $\frac{K_2}{K_3}$ в основном и обусловливает увеличение скорости при замене растворителя циклогексана хлористым этилом. Однако при переходе от хлористого этила к дихлорэтану и ортонитротолуолу возрастание скорости не сопровождается ростом молекулярного веса образующихся полимеров. В этих растворителях большая скорость реакции обусловлена, очевидно, увеличением скорости образования начальных активных центров.

В растворителях хлористом этиле, дихлорэтане и ортонитротолуоле добавка HCl вызывает возрастание скорости реакции каталитической полимеризации стирола со $SnCl_4$.

Этот эффект, вероятно, обусловлен диссоциацией комплекса хлористого водорода с четыреххлористым оловом с образованием H^+-ионов, более активно инициирующих процесс, чем молекулы $SnCl_4$.

Возрастание ускорения реакции, обусловленное HCl, при переходе от хлористого этила к дихлорэтану вызвано, повидимому, большей диссоциа-

* С ростом диэлектрической постоянной среды, очевидно, уменьшаются и K_2 и K_3— константы скоростей реакций взаимодействия заряженной частицы и молекулы, и двух заряженных частиц, соответственно. В хлористом этиле K_2 уменьшается, повидимому, более резко, чем K_3, вследствие чего их отношение $\frac{K_2}{K_3}$ возрастает.

ей комплекса и соответственно большей концентрацией H^+- ионов в створителе с большей диэлектрической постоянной. Однако при переходе дихлорэтана к ортонитротолуолу ускорение, вызванное добавкой HCl, еньшается. Это обстоятельство, вероятно, обусловлено тем, что молекулы тонитротолуола образуют с H^+-ионами довольно прочные комплексы экранируя, таким образом, поле H^+-иона, снижают его каталитическую тивность.

В присутствии циклогексана, растворителя с небольшой диэлектри·кой постоянной, скорость реакции при прибавлении HCl снижается. о снижение скорости реакции не носит характера временного ингибиования и обусловлено, повидимому, тем, что молекулы HCl образуют со Cl_4 прочные комплексы и, блокируя, таким образом, молекулы четыреххористого олова, делают их каталитически неактивными. Концентрация H^+- ионов в циклогексане очень мала, вследствие малой диэлектричеой постоянной циклогексана.

Понижение молекулярного веса в присутствии HCl во всех исследованх нами растворителях обусловлено, очевидно, меньшей энергией активции обрыва цепи в присутствии HCl при взаимодействии растущей цепи трицательным ионом (см. в предыдущей работе [2] реакции (23).

В нашей работе [2] было показано, что небольшие добавки воды также коряют каталитическую полимеризацию стирола в хлористом этиле. бавка воды также обусловливала снижение молекулярного веса обраощегося полимера.

Как уже указывалось выше, Пепер наблюдал снижение скорости полиризации стирола со $SnCl_4$ в присутствии добавок воды при проведении акции в дихлорэтане и ортонитротолуоле. Однако, как указывает автор, работе не предпринимались особые предосторожности для удаления дов H_2O и HCl из катализатора. Возможно, что исходные растворы уже держали значительное количество влаги и HCl и добавление избытка H_2O, зывающее гидратацию и разложение $SnCl_4$, обусловливало снижение рости процесса. В пользу этого предположения говорит то обстоятельо, что молекулярные веса полимеров, полученные Пепером при полимеации стирола без добавок воды, ниже молекулярных весов полимеров, лученных нами в тех же условиях и близки к молекулярным весам пожеров, полученных в присутствии HCl (табл. 2). Следует отметить, что проводили полимеризацию при 20° С, а Пепер исследовал ту же систепри 25 ° С, однако, как это следует из нашей работы [2], такое небольэ изменение температуры полимеризации не могло обусловить наблюмую значительную разницу в молекулярных весах полимеров.

Таблица 2

	Начальная концентрация стирола в моль/л*	Концентрация $SnCl_4$ в моль/л	Концентрация HCl в моль/л	[η]
Наши данные . . .	1,045	0,0108	0	1,74
» » . . .	1,073	0,0113	0,0118	1,245
Данные Пепера . . .	1,74	0,009	0	1,04

* В работе Пепера исследование проводилось с большей концентрацией мономера, что должно было обусловить у него больший молекулярный вес образующегося полистирола.

Методика исследования

Очистка и дозировка стирола, хлористого этила, хлористого водорода и четырех хлористого олова описаны в нашей работе [2]. Там же описано устройство применяв шегося нами дилатометра.

Циклогексан обрабатывался 3% олеумом, затем промывался 3% раствором соды и водой, сушился последовательно плавленым поташом и металлическим натрие и подвергался фракционной разгонке.

Дихлорэтан промывался 10% раствором КОН, водой, сушился прокаленным пота шом, затем плавленым $CaCl_2$ и перегонялся на установке с дефлегматором со стеклян ной спиралью.

Ортонитротолуол взбалтывался с разбавленным раствором соды, промывалс водой и длительно сушился плавленым Na_2SO_4, после чего перегонялся в вакууме Ортонитротолуол хранился в склянке с притертой пробкой в эксикаторе на прокаленным $CaCl_2$.

Выводы

1. Результаты, полученные при изучении процесса каталитической по лимеризации стирола со $SnCl_4$ в растворителях с различной диэлектриче ской постоянной (возрастание скорости реакции с ростом диэлектрическо постоянной среды, различное влияние HCl в различных растворителях — ускоряющий эффект добавок HCl в хлористом этиле, дихлорэтане и орто нитротолуоле и понижение скорости реакции в присутствии добавок HC в циклогексане, снижение молекулярного веса полимеров в присутстви добавок HCl в растворителях с различной диэлектрической постоянной подтверждают ионный характер процессов каталитической полимеризаци

2. При проведении исследования зависимости скорости каталитическо полимеризации стирола со $SnCl_4$ от концентрации мономера в хлористо этиле в растворах с одинаковой диэлектрической постоянной среды был установлено, что скорость реакции пропорциональна квадрату концентр ции стирола. Таким образом, процесс каталитической полимеризаци стирола описывается следующим уравнением

$$-\frac{d[A]}{dt}=\frac{K_1 K_2}{K_3}[A]^2[B],$$

(где $[A]$ — концентрация стирола в момент t, $[B]$— начальная концен трация катализатора, K_1 — константа скорости инициирования, K_2 — константа скорости роста цепи, K_3 — константа скорости обрыва цепи

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
20.X.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Pepper, Trans. Farad. Soc., 45, 397, 1949.
2. А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев, Журн. физ. химии, 23, 516, 1949 Труды 6-й конф. по высокомолекулярным соединениям, стр. 56, 1949.
3. Williams, Journ. Chem. Soc. Lond., 1046, 1938.
4. D. C. Pepper, Trans. Farad. Soc., 45, 404, 1949.

ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ОБМЕННОЙ ПРИРОДЫ ПОТЕНЦИАЛА СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

Б. П. Никольский и Е. А. Матерова

Исходя из представления об обмене ионов натрия в стекле на ионы дорода раствора, одним из авторов статьи [1] выведено уравнение я потенциала стеклянного электрода, объясняющее его водородную нкцию и отступления от этой функции в зависимости от состава раствора:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \vartheta \lg (a_{H^+} + k a_{Na^+}). \tag{1}$$

десь k — константа обмена, определяемая равенством:

$$k = \frac{a_{H^+} \cdot N_{Na^+}}{a_{Na^+} N_{H^+}}, \tag{2}$$

$$\vartheta = \frac{RT}{F} \cdot 2{,}303.$$

— потенциал стеклянного электрода; ε_0— константа, зависящая от помогательных электродов и от состава жидкости внутри электрода; a_{Na^+} и a_{H^+} — активности ионов натрия и водорода в растворе: N_{H^+} N_{Na^+} — концентрации соответствующих ионов в стекле. Величина онстанты обмена k характеризует разницу в относительной прочности вязи ионов натрия и водорода в стекле по сравнению с раствором и опреляет границу pH, ниже которой стеклянный электрод ведет себя как одородный. Уравнение (1) выведено на основании предположения о том, то в обмене ионов участвует тонкий многомолекулярный слой стекла, оторый находится в равновесии с раствором.

Если стеклянный электрод находится в растворе ионов лития, то потенциал его определяется активностью водородных и литиевых ионов и онстантой обмена $k' = \frac{a_{H^+} N_{Li^+}}{a_{Li^+} N_{H^+}}$ ионов водорода стекла на ионы лития з раствора:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \vartheta \lg (a_{H^+} + k' a_{Li^+}). \tag{1a}$$

В щелочной среде, где концентрация водородных ионов ничтожно мала, потенциал стеклянного электрода определяется только активностью литиевых ионов и электрод приобретает металлическую литиевую функцию. По данным Б. П. Никольского и Т. А. Толмачевой [2] максимум на кривой ε — pH, полученной со стеклянным электродом для едкого лития, лежит почти при том же pH, как и в случае едкого натра. Это указывает на то, что константа обмена ионов натрия и водорода близка к величине константы обмена ионов лития и водорода.

Экспериментальная проверка [2] подтвердила уравнения (1) и (1a) и тем самым косвенно подтвердила представление о том, что механизм действия стеклянного электрода теснейшим образом связан с обменом катионов в поверхностном слое стекла.

Указание на то, что в основе действия стеклянного электрода лежит обмен ионов, дают также работы Хаугарда [3], который показал, что между потенциалом стеклянного электрода и поглощением водородных ионов стеклом имеется определенная зависимость. Поскольку водородные ионы являются в кислых растворах электромоторно-активными, потенциал стеклянного электрода при $a_{H^+} = \mathrm{const}$ должен меняться пропорционально изменению логарифма концентрации поглощенных стеклом водородных ионов:

$$\varepsilon = \vartheta \lg N_{H^+} + \mathrm{const}. \qquad (3)$$

Это соотношение Хаугард пытался подтвердить опытным путем. Свежеприготовленные стеклянные электроды погружались в титрованные растворы соляной кислоты. Наблюдалось изменение потенциала электрода и содержания свободной соляной кислоты во времени. Результаты опытов находятся в соответствии с уравнением (3). Количество поглощенных ионов водорода определялось по количеству нейтрализованной соляной кислоты. Такое подтверждение обменной природы потенциала стеклянного электрода не может считаться достаточным, так как, во-первых, оно не прямое; во-вторых, на результаты могла оказать влияние растворимость стекла.

Более убедительные результаты по обмену ионов на стеклянной поверхности получены в работе Хенсли, Ланга, Вилларда [4]. Авторы применили метод радиоактивных индикаторов и показали, что поглощение стеклом иона натрия зависит от времени взаимодействия стекла с раствором и от pH. Опыты проведены на мягком стекле состава: SiO_2 — 72,7%; Na_2O — 12%, CaO — 9,0%, MgO — 3,8%, R_2O_3 — 1,4%, K_2O — 0,13%. В их опытах наблюдалось проникновение ионов натрия в стекло путем обмена на глубину до 10 молекулярных диаметров (слоев). Количество поглощенных ионов натрия увеличивалось с возрастанием pH. Авторы также показали, что ионы цезия значительно хуже поглощаются стеклом, чем ионы натрия. Это исследование не имело целью связать обмен ионов с электродными свойствами стекла, но результаты его представляют несомненный интерес в том отношении, что вхождение ионов натрия в стекло констатировано непосредственными опытами, хотя и не для электродного стекла.

Большой интерес для рассматриваемого нами вопроса представляют работы ряда исследователей [5], в особенности С. А. Соколова и А. Г. Пасынского [6], в которых изучалось влияние природы ионов, входящих в состав стекла, на отклонение стеклянного электрода от водородной функции в растворах, содержащих различные катионы. Опыты С. А. Соколова и А. Г. Пасынского указывают на определенную связь между отклонениями потенциала стеклянного электрода в щелочных растворах и размером ионов. В литиевых стеклах резкие отступления от водородной функции вызываются ионами лития; ионы натрия и калия вызывают в этих стеклах лишь небольшие отступления. В натриевых стеклах большие отступления вызываются ионами лития и натрия, а в калиевых — ионами лития, натрия и калия. Величина отклонения зависит также от концентрации соответствующего иона в растворе. Эти экспериментальные факты с точки зрения теории обмена ионов в стеклах могут быть объяснены следующим образом. Ионы натрия и ионы лития легко проникают в натриевое стекло: ионы калия и бария, более крупные, чем ионы натрия, не могут свободно проникать внутрь этого стекла. В литиевое стекло способны проникать только ионы лития, в то время как в калиевое стекло легко могут проникать на место ионов калия ионы натрия и лития, имеющие меньшие размеры.

Таким образом, обменная природа стеклянного электрода подтверждается косвенными экспериментальными данными, указывающими на связь электродного процесса с проникновением ионов из стекла в раствор, и обратно.

Весьма существенным для теории стеклянного электрода, основанной представлении об обмене ионов, было бы прямое экспериментальное :азательство обмена водородных и металлических ионов между электдным стеклом и раствором в соответствии с указанными выше особентями в поведении различных катионов. Этому вопросу и посвящена ная работа.

Экспериментальная часть

следование обмена ионов в стекле потенциометрическим методом

Изучение обмена ионов в стекле, как было выяснено предварительными опытами, зано с большими методическими трудностями. Эти трудности обусловлены тем, что никновение ионов в глубь стеклянной фазы происходит крайне медленно и процесс ена ионов осложняется растворением стекла, количество же обменных катионов внительно невелико. Вначале была сделана попытка определить обмен ионов водоа на ионы натрия и другие ионы методом потенциометрического титрования. Для о проводилось титрование водно-солевой суспензии стеклянного порошка соответющей щелочью и кривые титрования сравнивались с кривыми титрования того же твора, полученными при отсутствии стекла. Если единственным процессом при имодействии стекла с растворами является обмен ионов, то по отступлению кривой рования в присутствии стеклянного порошка от кривой титрования без стекла можопределить поглощение ионов стеклом.

Кривые титрования были получены методом отдельных проб, так как непосредстное титрование в присутствии одной и той же навески стекла, как показали предительные опыты, не может быть проведено вследствие медленности установления новесия в такой системе*.

Отдельные пробы для снятия кривой титрования готовились следующим образом: еклянные баночки на 100 мл брались навески стеклянного порошка по 3 г и к ним ливались определенные объемы растворов соли соответствующего металла ($NaCl$, , $BaCl_2$), дестиллированной воды и соответствующей щелочи ($NaOH$, KOH, $Ba(OH)_2$). щий объем жидкости в каждой баночке всегда был равен 50 мл, а концентрация ионов алла сохранялась постоянной, равной 0,1 N или 1 N. Баночки в течение часа встряались на механической болталке. Через сутки и затем через трое суток производиь измерения pH в жидкости в присутствии твердой фазы при помощи водородного ктрода.

Для опытов были взяты следующие стекла:

Таблица 1

	Состав стекол в весовых процентах								Константа обмена k	Примечание
	SiO_2	Na_2O	CaO	B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O		
1	72	22	6	—	—	—	—	—	$2 \cdot 10^{-12}$	Стекло Мак-Иннеса
2	64,6	20,9	5,6	8,8	—	—	—	—	$6 \cdot 10^{-9}$	Стекло борное*
3	67,9	9,58	8,63	2,68	4,01	0,27	0,52	6,33	—	» «Дружная горка» № 23

* Электродные свойства стекла № 2 (борного), использованного в этой работе, ледованы Б. П. Никольским и Т. А. Толмачевой [2]. Было найдено, что присствие борного ангидрида вызывает появление более значительных отклонений водородной функции, чем для электродного стекла № 1 в соответствии с приенными в табл. 1 значениями констант обмена.

Подготовка стекла для опытов производилась следующим образом: стеклянный ошок получался растиранием кусочков соответствующего стекла в агатовой ступке росеиванием через сита. Для опытов применялись порошки с частицами диаметром 10 до 50 μ. Порошки стекла длительно обрабатывались 0,1 N соляной кислотой и ывались от иона хлора водой (H — стекла).

* Подробности, касающиеся этой методики, см. [7].

Результаты опытов на стекле № 1 с различными катионами для 0,1 *N* растворов соли представлены на рис. 1. На оси ординат отложены величины pH, на оси абсцисс миллиэквиваленты прибавленной щелочи. Кривые, обозначенные *0*, являются кривыми титрования раствора соли (в отсутствие стеклянного порошка); кривые *1* и *2* представляют кривые титрования того же раствора в присутствии стеклянного порошка, полученные через сутки (*1*) и через трое суток (2).

Наибольшие отклонения кривых *1* и *2* от *0*-кривой наблюдаются для ионов натрия. Кривые для ионов калия показывают значительно меньшие отступления, а для ионов бария — совсем незначительные. Характерно,

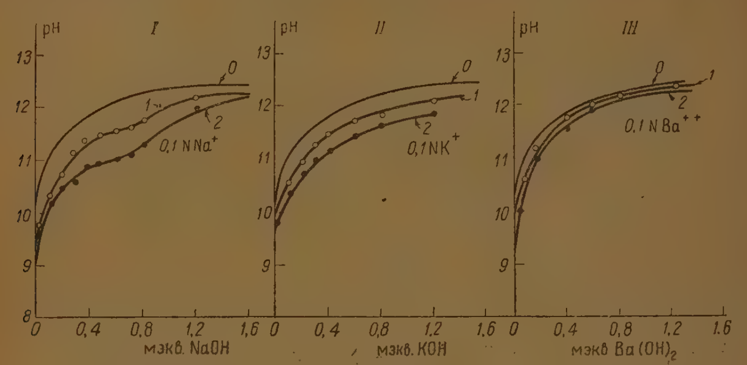


Рис. 1. Кривые титрования в присутствии стекла № 1 : *I* — 0,1 *N* NaCl едким натром; *II* — 0,1*N* KCl едким кали; *III* — 0,1*N* $BaCl_2$ едким баритом. *0* — кривые титрования раствора соли в отсутствие стеклянного порошка; *1* — кривые титрования того же раствора в присутствии стеклянного порошка, полученные через сутки; *2* — полученные через трое суток

что кривые титрования для ионов натрия дают перегибы в интервале pH 10,5—12,0. Этот факт может служить указанием на то, что в этой области в основном и совершается обмен ионов водорода из стекла на щелочные ионы из раствора в соответствии с теорией стеклянного электрода. Однако вследствие того, что растворение стекла оказывает весьма существенное влияние на результаты потенциометрического титрования, это заключение не может считаться вполне достоверным. О растворимости стекла можно судить по количеству SiO_2 в растворах после взаимодействия их со стеклом. В табл. 2 сопоставлены результаты определения кремневой кислоты колориметрическим методом в растворах, служивших для получения кривых титрования, изображенных на рис. 1.

Таблица 2

Растворимость стекла № 1 в 0,1 *N* растворах калиевых и натриевых солей в зависимости от pH

0,1 *N* KCl			0,1 *N* NaCl		
№ пробы	pH	количество м-молей SiO_2 в растворе	№ пробы	pH	количество м-молей SiO_2 в растворе
1	9,65	0,21	1	9,96	0,20
2	10,04	0,24	2	10,20	0,23
3	11,48	0,25	3	10,85	0,24
4	12,20	0,28	4	10,80	0,25
5	12,39	0,31	5	12,32	0,28

Данные табл. 2 указывают на то, что растворимость стекла в присутст-
і ионов натрия в наших опытах оказалась даже несколько меньше,
і в присутствии ионов калия. Следовательно, наличие перегиба на на-
іевых кривых и отсутствие его на калиевых нельзя объяснить различием
растворимости стекла. Таким образом различный ход кривых для ионов
трия и ионов калия находится в соответствии с данными для зависимости
тенциала стеклянного электрода от pH
присутствии этих ионов.

Еще более значительная разница в
рактере взаимодействия ионов натрия
калия со стеклом № 1 наблюдается на
ивых титрования в присутствии стек-
анного порошка для однонормальных
нцентраций этих ионов в растворе. На
с. 2 сопоставлены кривые титрования
сле суточного взаимодействия стеклян-
го порошка с раствором для 1 *N* кон-
нтрации ионов калия (кривая *1*) и 1 *N*
нцентрации ионов натрия (кривая *2*).
ивая для иона натрия значительно
винута вправо по сравнению с кривой
я ионов калия и в интервале pH =
10,5—11,5 дает перегиб, связанный, оче-
дно, с интенсивным поглощением ионов
трия.

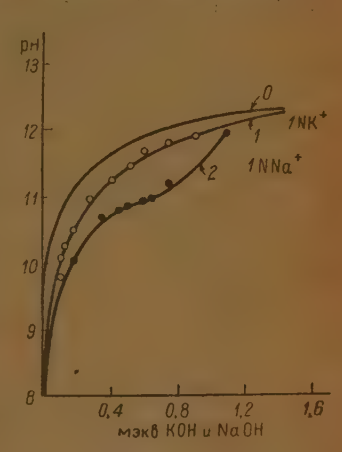


Рис. 2. Кривые титрования 1*N* KCl и 1*N* NaCl соответствующей щелочью, полученные через сутки

Следующая серия опытов была про-
дена на стекле № 2 (борное). Стекло
2 по электродным свойствам отличает-
тем, что для него отступления от
дородной функции начинаются при более низких pH. Константа
мена этого стекла приблизительно в 100 раз больше, чем константа
мена для стекла № 1. Это означает, что ионы натрия борным

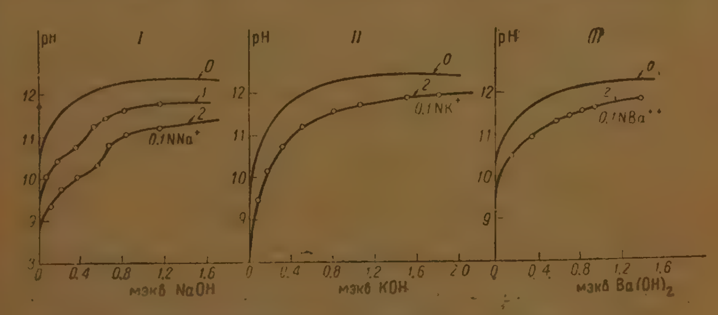


Рис. 3. Кривые титрования в присутствии стекла № 2: *I* — 0,1*N* NaCl едким натром; *II* — 0,1*N* KCl едким кали; *III* — 0,1*N* $BaCl_2$ едким баритом. Обозначения кривых *0*, *1* и *2* — те же, что и на рис. 1

еклом поглощаются значительно сильнее, чем стеклом № 1 (по сравне-
ю с ионами водорода). Результаты опытов на стекле № 2 представлены
рис. 3. Обозначения кривых те же, что на рис. 1. В случае стекла № 2
кже наблюдается качественное различие между кривой титрования
еклянной суспензии едким кали и едким натром. Перегиб на натриевой
ивой для стекла № 2 наблюдается в соответствии с значениями конс-
нт обмена при более низких pH (9-11), чем для стекла № 1.

В качестве стекла, не обладающего водородной функцией, было исследо-

вано стекло «Дружная горка» № 23 (стекло № 3). Результаты титровани едким натром и баритом стекла № 3 при постоянной 0,1 N концентрац металлических ионов в растворе дали совершенно отличную от стек № 1 и 2 картину. Кривые титрования стекла № 3 изображены на рис. 4 Из рис. 4 можно видеть, что кривые титрования стеклянной суспензи практически совпадают и для ионов натрия и для ионов бария с кривым титрования растворов солей без стеклянного порошка, т. е. с точки зрени развитых выше представлений стекло № 3 не обнаруживает заметного ио ного обмена и не обладает, как известно, водородной функцией.

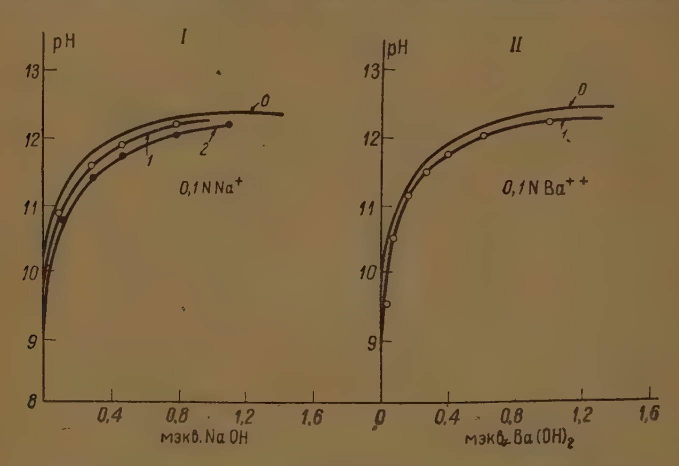


Рис. 4. Кривые титрования в присутствии стекла № 3. I — 0,1 N NaCl едким натром; II — 0,1 N $BaCl_2$ едким баритом. Обозначения кривых 0, 1 и 2 — те же, что на рис. 1

Таким образом, потенциометрические опыты позволяют сделат только качественные выводы об обмене ионов на стеклах, и хотя эти вы воды не могут считаться вполне надежными, они хорошо согласуются данными по электродным свойствам стекол. Поэтому результаты потен циометрических опытов представляют известный интерес для теории стек лянного электрода.

Исследование обмена ионов в стеклах анали тическим методом

Более надежные результаты по обмену ионов в стеклах были получен аналитическим методом. Этот метод дает возможность судить о поглощени на основании изменений концентраций в растворе и твердой фазе те ионов, которые не входят в состав стекла и, следовательно, в этом случа растворимость стекла не оказывает влияния на поглощение. Для анали тических опытов были использованы два сорта стекла: обычное электродно (№ 1) и борное (№ 2).

Стеклянный порошок предварительно обрабатывался 0,2 N HCl отмывался водой от избытка кислоты. Опыты проведены двумя методами

Метод динамический. Навески по 5 г стеклянного порошка помещалис в закрытые воронки с пористыми стеклянными фильтрами и через воронку пропускал ся медленным током (1 мл в минуту) 0,1 N раствор соли (LiCl, KCl или $BaCl_2$), к кото рому добавлялось определенное количество соответствующей кислоты или щелочи pH раствора определялся водородным электродом. Через каждую навеску пропуска лось в течение 3—4 дней по 1,5 л раствора. После этого стеклянный порошок отмывалс

ионов хлора минимальным количеством воды (50 мл). Затем поглощенные ионы мела вытеснялись из стеклянного порошка 0,1 *N* раствором HCl (400—500 мл). Фильт собирался, упаривался и в нем определялось количество вытесненного из стекла а лития, калия или бария. Литий определялся в виде Li_2SO_4 (отделение от натрия изводилось амиловым спиртом), калий в виде $KClO_4$, барий в виде $BaSO_4$.

Метод статический. Основные опыты были проведены статическим мем, в котором количество поглощенного иона определялось по изменению концентции раствора после взаимодействия со стеклом. К навескам стеклянного порошка 5—10 г приливалось 50 мл 0,1 *N* раствора LiCl, KCl или $BaCl_2$ с добавлением разных количеств соответствующей щелочи. По прошествии 5 суток раствор отделялся стекла и в нем производилось определение pH и концентрации поглощенного иона. лощенное количество иона определялось по разности содержания ионов в исходном авновесном растворах. Как правило, данные динамических и статических опытов падали в пределах точности до 10%.

Результаты статических опытов для стекла № 1 приведены в табл. 3 на рис. 5 (кривые *а*, *б* и *в* соответственно для лития, калия и бария), поглощенное количество едставлено как функция pH створа. В кислой и слабо-лочной области примерно до pH = 10 поглощенное количео ионов лития (g_{Li^+}) составет 0,02—0,03 м-экв./г. При эличении pH до 13 g_{Li^+} возстает более чем в 10 раз (0,3 -экв/г.) Можно было ожидать, ходя из электродных свойств екла, что при pH 13—14 поощенное количество ионов тия должно достигать предльного значения, соответствющего адсорбционному насынию, и кривая должна пойти раллельно оси абсцисс. Однав наших опытах равновесие жду раствором и всей толщей еклянной фазы установиться могло, хотя поверхностный ой стекла и находился в равноспи с раствором. Поэтому оцесс проникновения ионов в лее глубокие слои стеклянной азы не прекращался за время опыта, чем, быть может, можно объяснить сутствие насыщения в этих опытах. Ионы калия поглощаются стекляным порошком значительно хуже, чем ионы лития. Что касается ионов рия, то табл. 3 и рис. 5 показывают, что поглощенное количество ионов рия весьма невелико (около 0,04 м.-экв/г) и почти не изменяется при величении pH.

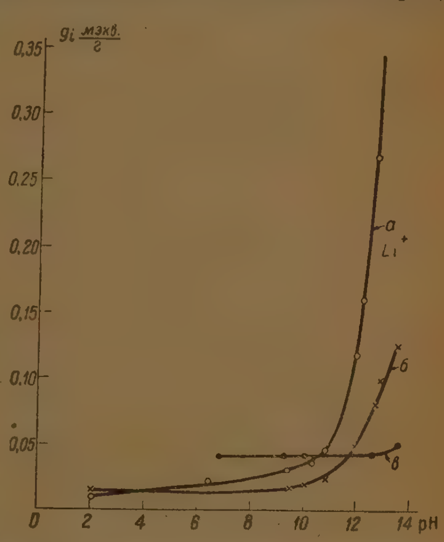


Рис. 5. Зависимость количества поглощенного иона (g_i) стеклом № 1 от pH раствора. Кривая *а* — для иона лития; кривая *б* — для иона калия; кривая *в* — для иона бария

Аналогичные аналитические опыты по исследованию поглощения ионов тия и калия в зависимости от pH проведены для стекла № 2 (борного). зультаты даны в табл. 4 и на рис. 6. Для этого стекла также наблюдается вполне определенная зависимость поглощенного количества от pH. кислой среде стекло № 2 практически не поглощает ионов лития и калия раствора, но в области pH 7—9 для ионов лития и от pH 10—11 для ионов калия это поглощение становится заметным и быстро увеличивается и возрастании pH. Ионы калия при высоких pH поглощаются значительно хуже, чем ионы лития. Сравнение данных табл. 3 и 4 показывает, что рное стекло при равных значениях pH обладает по сравнению с электрод-

пым стеклом № 1 большей поглотительной способностью по отношени к металлическим ионам*.

Таким образом, как это и предполагается в теории стеклянного элек трода, ионы лития практически не поглощаются при низких pH и заметн поглощаются при высоких pH. Для стекла № 1 заметное поглощение ионо лития начинается в области pH 9—10 и для стекла № 2 в области pH 7—9 выше этих значений pH поглощение резко возрастает. Примерно в это же области значений pH начинаются заметные отступления потенциал стеклянного электрода от водородной функции. Это особенно нагляднь можно видеть при сопоставлени обменных и электродных свойст стекол на одном и том же графи ке. На рис. 7 представлены кри вые зависимости количества по глощенного иона лития и потен циала стеклянного электрода** о pH раствора для стекол № 1 № 2. На оси ординат для кривы *а* и *в* отложен потенциал стеклян ного электрода *E*, а для кривы *б* и *г* количество поглощенног иона лития — g_{Li^+}. По оси абсцис отложены значения pH равновес ных растворов. Как видно из рис 7, и для стекла № 1 и для стекла № 2 начало заметных отступлени потенциала стеклянного электро да от прямолинейной зависимости лежит в той же области pH, в ко торой количество поглощенного лития начинает быстро возрас тать. Кривые зависимости коли чества поглощенного лития от pH имеют наиболее крутой подъем в области значений pH, близких к максимуму соответствующей кри вой изменения потенциала. Этот факт находится в полном согласии с ионно-обменной теорией, согласно которой максимумы на кривых потенциала (*а* и *в*) должны соответство вать наиболее быстрому возрастанию поглощения иона щелочного метал ла стеклом при возрастании pH [1].

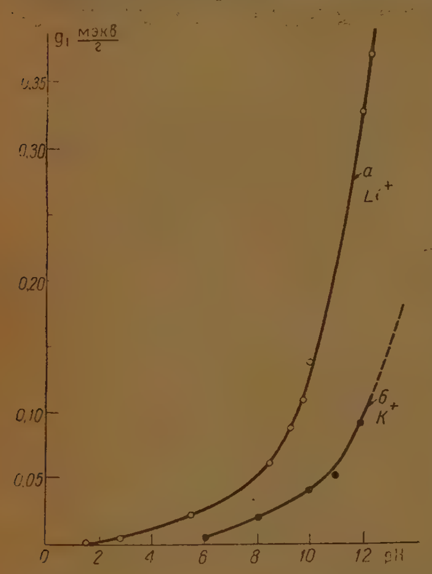


Рис. 6. Зависимость количества поглощенного иона (g_i) стеклом № 2 от pH раствора. Кривая *а* — для иона лития; кривая *б* — для иона калия

Так как ионы калия и особенно бария дают меньшие отклонения потенциала стеклянного электрода от водородной функции, чем ионы лития, то по теории стеклянного электрода они должны давать и меньшее обменное поглощение. Как указано выше (рис. 5 и 6), наши опыты по поглощени ионов калия и бария полностью подтверждают это заключение.

* Интересно отметить, что скорость обмена ионов в стекле № 2 больше, чем в стекле № 1. Это видно из результатов опытов по взаимодействию стеклянных порошков с соляной кислотой. В этих опытах было найдено, что количество 0,1 *N* соляной кислоты, прореагировавшей с 2 г стекла, составляет:

	Для стекла № 1	Для стекла № 2
Через 1 час	0,24 м.-экв.	0,27 м.-экв.
« 6 »	0,27 »	0,46 »
« 24 »	0,36 »	0,69 »
« 48 »	0,46 »	0,83 »
« 168 »	0,51 »	1,20 »

** Данные для зависимости потенциала стеклянного электрода от pH заимствованы из статьи Б. П. Никольского и Т. А. Толмачевой [2].

Таблица 3

Поглощение ионов лития, калия и бария из 0,1 N растворов стеклом № 1 (электродное) в зависимости от pH (за 5 суток)

pH	Поглощен. колич. иона лития в м.-экв./г	pH	Поглощен. колич. иона калия в м.-экв./г	pH	Поглощен. колич. иона бария в м.-экв./г
1,19	0,000	1,71	0,013	6,80	0,0407
1,97	0,016	1,91	0,015	9,33	0,0420
6,31	0,021	9,50	0,019	10,05	0,0450
9,44	0,032	10,02	0,022	12,64	0,0444
10,41	0,039	10,87	0,025	12,67	0,0443
10,85	0,046	11,00	0,028	13,01	0,0502
11,01	0,057	12,13	0,047		
12,01	0,119	12,75	0,101		
12,77	0,270	12,47	0,130		

Таблица 4

Поглощение ионов лития и калия из 0,1 N растворов стеклом № 2 (борное) в зависимости от pH (за 5 суток)

pH	Поглощен. колич. иона лития в м.-экв./г	pH	Поглощен. колич. иона калия в м.-экв./г
1,46	0,000	2,04	0,000
2,94	0,005	3,00	0,000
5,56	0,023	8,16	0,021
8,45	0,061	10,02	0,042
9,34	0,089	11,03	0,053
9,81	0,112	11,64	0,078
10,06	0,146	11,91	0,092
12,30	0,232	13,71	0,304
12,47	0,373		
13,06	0,492		
13,26	0,822		

Основываясь на данных табл. 3 и 4, можно оценить глубину проникновения ионов лития в стекло, если принять, что частицы стеклянного порошка имеют форму шара. Объем такой частицы равен $^4/_3\,\pi\, r^3 = v$, где r — радиус частицы. Объем слоя стекла в одной частице, в котором ионы натрия или водорода заместились ионами лития — v' равен поверхности частицы (s), умноженной на глубину проникновения ионов лития в стекло (dr), при условии, что глубина проникновения мала по сравнению с величиной радиуса (r):

$$v' = 4\pi r^2\, dr.$$

Примем, что отношение объемов $\frac{v}{v'}$ равно отношению общего количества ионов натрия, содержащихся в 1 г первоначального стекла (g) к поглощенному количеству ионов лития (g_{Li^+}), содержащихся в 1 г стекла после опыта:

$$\frac{g}{g_{Li^+}} = \frac{v}{v'} = \frac{^4/_3\,\pi r^3}{4\pi r^2\, dr} = \frac{r}{3dr}; \quad dr = \frac{r g_{Li^+}}{3g}.$$

Средний радиус стеклянных частиц в наших опытах составлял 25 μ (измерено при помощи окулярного микрометра).

Расчет глубины проникновения ионов лития в стекло

Стекло № 1. Так как стекло содержит 22 весовых процента Na_2O, т $g = \frac{22 \cdot 1000}{31 \cdot 100} = 7{,}10$ м.— экв./г (где 31 — эквивалентный вес Na_2O).

Поглощенное количество ионов лития, согласно рис. 5, составляет

$$\text{при pH} = 12{,}0 \quad g_{Li^+} = 0{,}12 \text{ м.-экв./г},$$

$$\text{при pH} = 13{,}0 \quad g_{Li^+} = 0{,}34 \quad »$$

Глубина проникновения ионов лития

$$\text{при pH} = 12{,}0 \quad dr = \frac{0{,}12 \cdot 25}{3 \cdot 7{,}10} = 0{,}014\ \mu,$$

$$\text{при pH} = 13{,}0 \quad dr = \frac{0{,}34 \cdot 25}{3 \cdot 7{,}10} = 0{,}04\ \mu.$$

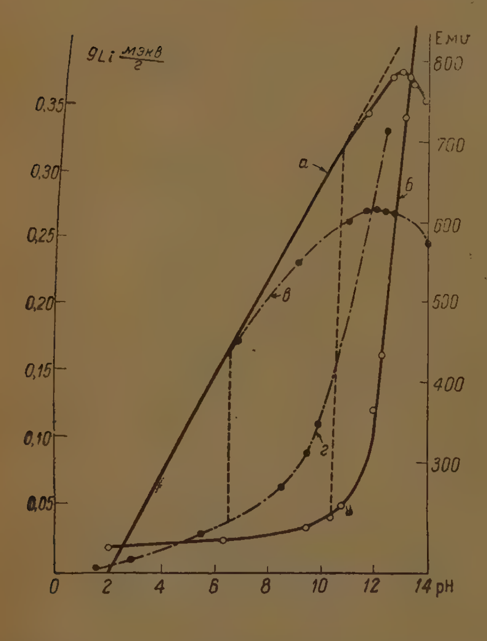


Рис. 7. Сопоставление обменных и электродных свойств стекол № 1 и № 2. Сплошные кривые *а* и *б* — стекло № 1; пунктирные кривые *в* и *г* — стекло № 2. Кривые *а* и *в* выражают зависимость потенциала стеклянного электрода *E* от pH; кривые *б* и *г* — зависимость количества поглощенного иона лития (g_{Li^+}) от pH.

Стекло № 2. $g = \frac{21 \cdot 1000}{31 \cdot 100} = 6{,}77$ м.-экв./г.

Поглощенное количество ионов лития согласно рис. 6 составляет:

$$\text{при pH} = 12{,}0 \quad g_{Li^+} = 0{,}31 \text{ м.-экв./г},$$

$$\text{при pH} = 13{,}0 \quad g_{Li^+} = 0{,}47 \quad » .$$

Глубина проникновения ионов лития

$$\text{при pH} = 12{,}0 \quad dr = \frac{0{,}31 \cdot 25}{3 \cdot 6{,}77} = 0{,}04\ \mu,$$

$$\text{при pH} = 13{,}0 \quad dr = \frac{0{,}47 \cdot 25}{3 \cdot 6{,}77} = 0{,}06\ \mu.$$

мо собой разумеется, что приведенные расчеты глубины проникновения нов лития в стекло не могут претендовать на большую точность. Они ют нижний предел. В действительности ионы лития, вероятно, проникают на большую глубину, так как часть мест в поверхностном слое екла занята ионами натрия.

Из расчета видно, что стекла № 1 и № 2 обнаруживают характерную зницу в возрастании глубины проникновения иона лития при переходе pH = 12 к pH = 13. В стекле № 1 глубина проникновения возрастает и этом в 3 раза, в то время как в стекле № 2 всего лишь в $1^1/_2$ раза. С чки зрения ионно-обменной теории стеклянного электрода эта разница олне закономерна. Согласно этой теории глубина проникновения ионов тия не зависит от pH. От pH зависит только отношение между количевом ионов лития и водорода в стекле. Это отношение определяется не лько pH, но также величиной константы обмена стекла и концентрацией нов лития в растворе в соответствии с уравнением (1). Расчет глубины оникновения имеет смысл только в случае почти полного вытеснения нов водорода из стекла ионами лития, что имеет место при наиболее соких значениях pH. Поэтому за глубину проникновения следует прить наибольшую полученную нами величину, которая для обоих стекол меет порядок 0,05 μ. Если принять средний диаметр молекул в стекле вным 5—10 Å, то из найденной максимальной глубины проникновения нов лития в стекле № 1 и № 2 следует, что за 5 суток толщина измененго слоя стекла, участвующего в обмене ионов с раствором, достигает)—100 молекулярных диаметров. Конечно, толщина этого слоя измеяется со временем. Так как толщина стеклянной пленки электрода типа ак-Иннеса составляет несколько микрон, то в сильнощелочных растворах результате 5-дневного взаимодействия пленки с раствором обменивающиеся ионы проникают не менее чем на 0,01 толщины пленки.

Выводы

1. Изучено потенциометрическим методом взаимодействие стеклянных орошков электродного стекла (№ 1), борного стекла (№ 2) и стекла № 23 {ружная горка» с щелочными растворами, содержащими ионы натрия, лия и бария.

2. Сравнение кривых потенциометрического титрования в присутствии екла № 1 и № 2 для различных ионов дает возможность сделать качевенное заключение о наличии обмена ионов из раствора на ионы стекла, эи этом в щелочных растворах поглощение ионов натрия этими стеклами меет характерное отличие от поглощения ионов калия и бария, что подверждает представление об обменном механизме действия стеклянного ектрода, лежащее в основе теории стеклянного электрода.

3. Исследовано аналитическим методом поглощение ионов лития, калия бария в зависимости от pH раствора на стеклах № 1 и № 2. Полученные нные являются значительно более надежными, чем в случае потенциоэтрического метода.

4. Поглощенное количество катиона для обоих стекол зависит от его ироды. Ионы лития поглощаются на натриевых стеклах в бо́льших колиствах, чем ионы калия; ионы бария на стекле № 1 обнаруживают весьма лабое поглощение, не изменяющееся при изменении pH.

5. Поглощение ионов лития резко возрастает в области значений pH, которой электрод начинает заметно отклоняться от водородной функции.

6. Результаты этой работы подтверждают наличие обмена катионов ежду стеклом и раствором и находятся в полном соответствии с теорией екляпного электрода, основанной на представлении о таком обмене.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
1.XI.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 10, 495, 1937.
2. Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева, Журн. физ. химии, 10, 504
513, 1937.
3. G. Haugaard, Nature, 140, 66, 1937; Journ. Phys. Chem., 45, 148, 1941; C. I
Trav. Lab. Carlsberg Ser. Chim., 22, 199, 1938.
4. J. W. Hensley, A. O. Long, J. E. Willard. Ind. Eng. Chem. 41, 1415
1949.
5. M. Dole, Journ. Phys. Chem., 36, 1570, 1932. K. Horowitz, Zs. f. Physik.
15, 369, 1923; D. A. McInnes a. M. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 29
1930.
6. С. А. Соколов и А. Г. Пасынский, Журн. физ. химии, 3, 131, 1932
7. В. И. Парамонова и Е. А. Матерова, Почвоведение, № 6, 65
1940. Е. А. Матерова, Уч. зап. ЛГУ, 7, 15, 1945.

ТЕОРИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

И. А. Мирцхулава

Современная теория растворов сильных электролитов базируется на фундаментальном уравнении Дебая — Гюккеля, которое имеет следующий вид:

$$\Delta\Psi_i = \frac{8\pi Z_i n\varepsilon}{D} \operatorname{sh} \frac{Z_i \varepsilon \Psi_i}{kT}. \tag{1}$$

Для упрощения этого уравнения Дебай и Гюккель предположили, что энергия на мала по сравнению с их тепловой энергией, т. е.

$$Z_i \varepsilon \Psi_i \ll kT. \tag{2}$$

основе этого допущения уравнение (1) переходит в следующее:

$$\Delta\Psi_i = \varkappa^2\Psi_i, \tag{3}$$

е

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi Z_i^2 \varepsilon^2 n}{DkT},$$

шением которого является

$$\Psi_i = \frac{Z_i \varepsilon}{Dr} e^{-\varkappa r}.$$

Это приближенное решение основного уравнения (1) дает возможность теоретически истолковать все явления в области разбавленных растворов сильных электролитов до концентрации $\gamma \sim 10^{-3}$ моль/л. При переходе к более высоким концентрациям предположение (2) незаконно, поэтому были сделаны попытки построить орию концентрированных растворов путем точного решения основного уравнения). Такое решение уравнения (1) было найдено Гронвалем, Ла-Мером и Зандвем [1] при помощи преобразования дифференциального уравнения (1) в интегральне. Таким образом им удалось лишь несколько расширить применимость (при соответствующем подборе поперечников ионов) теории Дебая — Гюккеля.

Строгое исследование теории растворов, данное Фаулером [2] и Крамерсом [3], основе законов статистической механики показали, что исходное уравнение бая — Гюккеля (1) является неточным, границы ее применимости определяется ловием Крамерса:

$$\frac{Z_i Z_j \varepsilon^2}{DkT}\varkappa \ll 1.$$

о условие выполняется примерно до концентрации $\gamma\ 10^{-3}$ моль/л. При таких концентрациях электролита, когда его условие не выполняется, исходное уравнение (1) ановится принципиально неверным, и точное решение этого уравнения не может ть использовано при изучении поведения растворов при больших концентрациях. нако имеется случай, когда результаты теории Дебая — Гюккеля подгоняются к ыту до концентрации ~ 1 моль/л. При таких концентрациях условие Крамерса вершенно не выполняется, поэтому совпадение результатов теории с опытом в й области концентрации, где теория является принципиально неверной, объясется лишь тем, что константы, применяемые в теории (например, поперечник онов и т. д.), не обоснованы.

Построение теории концентрированных растворов весьма актуальная и сложная облема, возможно, что при этом существенную роль будут играть силы некуловского типа, природа которых пока нам неизвестна. В данной работе мы выясняем иболее слабое место теории Дебая — Гюккеля, исправление которой имеет немаложное значение в теории концентрированных растворов.

Отправным пунктом данной работы является статистическое исследование теории растворов, данное Фаулером [2]. Фаулер исходит из статистического интеграла

$$B(T)=\int\cdots\int e^{-\frac{U}{kT}}\prod_{r=1}^{N_i}(dx_i\,dy_i\,dz_i)_r\prod_{r=}^{N_j}(dx_j\,dy_j\,dz_j)_r\ldots \tag{4}$$

После несложных преобразований этого интеграла, он находит для вероятности (среднее по времени) одновременного пребывания ионов i и j в заданных элементах объема δV_i и δV_j следующее выражение:

$$\overline{a}_{ij}=\frac{N_iN_j}{B(T)}\int\limits_{\delta V_i}\int\limits_{\delta V_j}d\omega_i\,d\omega_j\int\limits_{(v)}\cdots\int e^{-\frac{U}{kT}}\Pi''_{\varkappa}(d\omega_{\varkappa})^{N_{\varkappa}}, \tag{5}$$

где $d\omega=dx\,dy\,dz$, а $\Pi''_{\varkappa}$ означает, что пропущено интегрирование по элементам объема δV_i и δV_j. В общем случае интегрирование выражения (5) представляет собою огромную трудность. Однако, если мы допустим (что и допускает фактически Фаулер), что в каждый отдельный момент времени во взаимодействии находятся только два иона (бинарное взаимодействие), так же как это делается при выводе уравнения ван-дер-Ваальса, тогда ион сорта j будет находиться в поле иона i, т. е. потенциальная энергия u_{ij} будет зависеть от относительных координат ионов i и j. В этом случае уравнение (5) легко интегрируется и для $\overline{a}_{ij}$ находим:

$$\overline{a}_{ij}=n_in_je^{-\frac{U_{ij}}{kT}}\delta V_i\,\delta V_j, \tag{6}$$

или

$$W_{ij}=n_i\,n_je^{-\frac{Z_j\varepsilon\Psi_i}{kT}} \tag{7}$$

$$(u_{ij}=Z_j\,\varepsilon\Psi_i).$$

По функции распределения W_{ij} легко составить выражение плотности зарядов ионного облака вокруг рассматриваемого (центрального) иона

$$\rho=\frac{1}{n_i}\sum_j e_jW_{ij}=\sum_j n_je_je^{-\frac{Z_j\varepsilon\Psi_i}{kT}}.$$

Если это выражение плотности подставим в уравнение Пуассона, получим:

$$\Delta\Psi_i=-\frac{4\pi}{D}\sum n_je_je^{-\frac{Z_j\varepsilon\Psi_i}{kT}}.$$

Это есть основное уравнение теории Дебая — Гюккеля (1). Отсюда мы можем сделать весьма важное заключение:

В дебаевском приближении связь центрального иона со всеми остальными ионами осуществляется посредством бинарных (парных) взаимодействий ионов. Другими словами, дебаевское приближение соответствует такому упрощению физической картины, когда в каждый отдельный момент времени рассматривается взаимодействие двух ионов, и отбрасываются случаи, когда одновременно находятся во взаимодействии несколько ионов. При малых концентрациях электролита случаем, когда одновременно находятся во взаимодействии (одновременное отклонение нескольких ионов от их среднего положения) три, четыре и т. д. ионов, можно пренебречь. Однако при больших концентрациях электролита этими случаями, так же как при выводе уравнения состояния сжатого газа, пренебречь нельзя.

Вышеприведенное заключение непосредственно вытекает также из го факта, что вывод формулы Больцмана, которая используется при ставлении ионного облака в формуле (1), основан на предположении парных соударений частиц, поэтому для правильного составления отности ионного облака при больших концентрациях необходимо общать формуму Больцмана так, чтобы она учитывала, кроме парных, кже тройные, четырехкратные и т. д. взаимодействия частиц.

Общая теория, учитывающая многократное взаимодействие частиц, ла разработана Н. Н. Боголюбовым [4] путем введения ряда функ-й распределения, характеризующих вероятностные распределения для мплексов s ($s = 1, 2, 3$). Мы ниже увидим, что разработанный нами тод, в случае реального газа, приводит к тем же результатам, что и ория Боголюбова. Однако для системы кулоновским взаимодействием ория Н. Н. Боголюбова неправильно учитывает корреляцию.

Учет многократных взаимодействий ионов

Предположим, что в 1 см³ раствора находится в среднем по времени , $n_2 \ldots$ ионов с зарядами e_1, e_2 и т. д. Выделим внутри раствора лизи точек P, Q, $R, \ldots$ элементы объема dV_P, dV_Q, $dV_R \ldots$ и т. д. будем наблюдать пребывание ионов в этих элементах объема в тече-ие достаточно большого промежутка времени τ. Для ясности предполо-им, что над этими элементами объема производят наблюдение два ща. Первый наблюдает над элементами объема dV_P и dV_Q, а второй — д элементами объема dV_P, dV_Q, $dV_R, \ldots$ и т. д. Обозначим через $^{(Q)}_{(P)}$ (или T_{ij}) сумму всех отрезков времени, в течение которого первый блюдатель замечает в объеме dV_P ион сорта i и одновременно в объеме $_Q$ ион сорта j. Для этого наблюдателя совершенно несущественно спределение других ионов в других элементах объема. Тогда отношение

$$\lim_{\tau \to \infty} \frac{T_{ij}}{\tau} = W^*_{ij}$$

дет выражать вероятность таких конфигураций ионов, при которых дновременно наблюдается ион сорта i в элементе объема dV_P и ион рта j в элементе объема dV_Q. Второй наблюдатель дает более деталь-ую картину распределения ионов, а именно: он из всех отсчетов первого аблюдателя выделяет те отсчеты времени, когда одновременно заме-ается ион сорта i в элементе объема dV_P и ион сорта j в объеме dV_Q ри отсутствии ионов в элементе объема dV_R. Сумму всех подобных счетов времени за время τ обозначаем через $t_i^{j}{}^{(Q)}_{(P)}$ (или t_{ij}). Аналогично, всех отсчетов первого наблюдателя он выделяет те отсчеты времени, огда одновременно замечается в объеме dV_P ион сорта i, в объеме dV_Q он сорта j и в объеме dV_R ион сорта k (при отсутствии ионов в объеме $_m$. Сумму всех подобных отсчетов времени за время τ обозначим через $_{ijk}$. Аналогично выделяются отрезки времени $t_{ijkm} \ldots$ и т. д. Тогда стественно, что

$$T_{ij} = t_{ij} + t_{ikj} + t_{ijkm} + \cdots \tag{8}$$

Предположим, что при одновременной конфигурации ионов i, j, k … соответственно в элементах объема dV_P, dV_Q, dV_R) взаимодействием онов k … с ионами ij пренебрегаем (другими словами, элемент бъема dV_R, $dV_m, \ldots$ отодвигаем на большее расстояние от ионов и j). В этом случае все отсчеты времени первого наблюдателя будут ыражать собой парное (бинарное) взаимодействие ионов. Обозначим эрез t^0_{ijk}, $t^0_{ijkm}, \ldots$ значение отрезков времени t_{ijk}, $t_{ijkm}, \ldots$ без учета заимодействия ионов $k, m \ldots$ с ионами ij, при их одновременной онфигурации в заданных элементах объема.

Тогда

$$T_{ij}^0 = t_{ij} + t_{ijk}^0 + t_{ijkm}^0 + \ldots, \qquad (9)$$

где

$$\lim_{\tau \to \infty} \frac{T_{ij}^0}{\tau} = W_{ij}$$

будет представлять собой дебаевскую функцию распределения, соответствующую парному (бинарному) взаимодействию ионов (формула 7). Из соотношения (8) и (9) получаем

$$T_{ij} = T_{ij}^0 + (t_{ijk} - t_{ijk}^0) + (t_{ijkm} - t_{ijkm}^0) + \ldots$$

Стоящие в скобках величины представляют изменение дебаевского отсчета времени (T_{ij}^0), благодаря взаимодействию ионов k, m, ... с ионами i и j, при их одновременной конфигурации в заданных элементах объема. Для того чтобы отсчет времени первого наблюдателя (T_{ij}) расчленить на части, соответствующие чисто парному, трехкратному и т. д. взаимодействию ионов, необходимо разность $t_{ijk} - t_{ijk}^0$ просуммировать по всем элементам объема dV_R (разность $t_{ijk} - t_{ijk}^0$ фактически отлична от нуля вблизи ионов i и j); аналогично разность $t_{ijkm} - t_{ijkm}^0$ нужно просуммировать по всем элементам объема dV_R и dV_m и т. д. Таким образом

$$T_{ij} = T_{ij}^0 + \sum_{dV_R} \sum_{k=1}^{s} (t_{ijk} - t_{ijk}^0) + \sum_{dV_R dV_m} \sum_{k,\, m}^{s} (t_{ijkm} - t_{ijkm}^0) + \cdots$$

$\sum\limits_{k=1}^{s} (t_{ijk} - t_{ijk}^0)$ (аналогично и другие) означает суммирование разности $t_{ijk} - t_{ijk}^0$ по всем сортам ионов k в объеме dV_R. В случае двух сортов ионов

$$\sum_k t_{i(P),\, j(Q),\, k(R)} = t_{i(P),\, j(Q),\, +(R)} + t_{i(P),\, j(Q),\, -(R)}.$$

Если последнее равенство разделить на τ, получим (10)

$$W_{ij}^* = W_{ij} + \int\limits_{(v)} \sum_{k=1}^{s} (W_{ijk} - W_{ijk}^0)\, dV_R + \iint\limits_{(v)} \sum_{k,\, m}^{s} (W_{ijkm} - W_{ijkm}^0)\, dV_R dV_m \ldots$$

Определение величин W_{ijk}, W_{ijkm} .... и т. д.

Дифференциальное уравнение для W_{ijk}, W_{ijkm}, ... легко составить путем обобщения метода Дебая — Фалькенгагена [5].

Вероятность того, что в заданных элементах объема dV_P, dV_Q и dV_R одновременно присутствуют ионы i, j и k, равна

$$\frac{t_{i,j,k}}{\tau} = n_{i(P)} \cdot n_{i(P) j(Q)} \cdot n_{i(P), j(Q),\, k(R)}\, dV_P\, dV_Q\, dV_R = W_{iik}\, dV_P\, dV_R\, dV_R,$$

n_{ijk} (точнее, $n_{i(P), j(Q), k(R)}$) плотность ионов k в окрестности ионов i и j.

Представим себе чрезвычайно большое число всевозможных комбинаций элементов объема dV_P, dV_Q и dV_R в различных состояниях, наблюдающихся за время τ, число таких тройных комбинаций, наблюдаемых за время τ, обозначим через N, а число таких тройных комбинаций, наблюдающихся за время t_{ijk}, в течение которого одновременно наблюдается i-ион в объеме dV_P, j-ион в объеме dV_Q и k-ион в объеме dV_R, обозначим через N_{ijk}, тогда можем написать

$$\frac{N_{ijk}}{N} = \frac{t_{ijk}}{\tau} = W_{ijk} dV_P dV_Q dV_R. \qquad (11)$$

Ввиду нестационарности процесса за время Δt число конфигураций $_{jk}$ изменится на величину ΔN_{ijk}, соответственно этому и функция определения W_{ijk} изменится на величину ΔW_{ijk}.

ΔN_{ijk} можно определить следующим образом: в то время, когда ионы и j находятся соответственно в объемах dV_P и dV_Q, ион сорта k мо-ет войти в объем dV_R. Число таких случаев за время τ обозначим рез A_{ij0}^{ijk}. Аналогичный смысл имеют величины A_{0jk}^{ijk} и A_{i0k}^{ijk}.

Обозначим через $Z_+ = A_{0jk}^{ijk} + A_{i0k}^{ijk} + A_{ij0}^{ijk}$. Возможно также, что во вре- пребывания ионов i и j в объемах dV_P и dV_Q ион сорта k может алиться из объема dV_R. Число таких случаев за время τ обозначим рез A_{ijk}^{ij0}. Аналогичный смысл имеют величины A_{ijk}^{0jk} и A_{ijk}^{i0k}. Обозначим рез

$$Z_- = A_{ijk}^{0jk} + A_{ijk}^{i0k} + A_{ijk}^{ij0},$$

гда

$$\frac{\Delta N_{ijk}}{N} = \frac{Z}{N\tau} \cdot \Delta t,$$

е

$$Z = Z_+ - Z_-,$$

и, принимая во внимание соотношение (11), получим

$$\frac{\partial}{\partial t} W_{ijk} \cdot dV_P dV_Q dV_R = \frac{Z}{N\tau}.$$

альнейший ход рассуждения в точности совпадает с тем, который иют Фалькенгаген и Дебай при выводе общих уравнений нестационар-ых процессов в разбавленных растворах [5], поэтому мы не будем вторять рассуждения Дебая — Фалькенгагена и приведем лишь окон-тельный результат

$$\frac{\partial}{\partial t} W_{ijk} = \frac{1}{\rho_i} \operatorname{div}_P [e_i W_{jki} \operatorname{grad}_P \Psi_{jk}^P + kT \operatorname{grad}_P W_{jki} - e_i E W_{jki}] +$$
$$+ \frac{1}{\rho_j} \operatorname{div}_Q [e_j W_{ikj} \operatorname{grad}_Q \Psi_{ik}^Q + kT \operatorname{grad}_Q W_{ikj} - e_j E W_{ikj}] +$$
$$+ \frac{1}{\rho_k} \operatorname{div}_R [e_k W_{ijk} \operatorname{grad}_R \Psi_{ij}^R + kT \operatorname{grad}_R W_{ijk} - e_k E W_{ijk}]. \qquad (12)$$

овершенно аналогично для W_{ijkm}, $W_{ijkmn}, \ldots$ и т. д. получается ледующее уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} W_{ijkm\ldots} = \sum_{\varkappa} \frac{1}{\rho_\varkappa} \operatorname{div}_\varkappa [e_\varkappa W_{ijkm\ldots} \operatorname{grad}_\varkappa \Psi_{ijk\ldots}^\varkappa +$$
$$+ kT \operatorname{grad}_\varkappa W_{ijkm\ldots} - e_\varkappa E W_{ijkm\ldots}]. \qquad (13)$$

Решение уравнений (12) и (13) имеет существенное значение при рассмотрении проблемы электропроводности раствора. В данной работе мы ограничимся лишь рассмотрением равновесия электролита. В этом слу-ае уравнение (13) имеет тривиальное решение вида:

$$W_{ijk} = n_k W_{ij} e^{-\frac{e_k \psi_{ij}^R}{kT}}, \qquad (14)$$

$$W_{ijkm} = n_m W_{ijk} e^{-\frac{e_m \psi_{ijk}^m}{kT}}. \qquad (15)$$

Полученные решения (14) и (15) и т. д. являются непосредственным выражением принципа Максвелла — Больцмана. Теперь мы можем вычислить выражение (10):

1. Согласно (14) имеем

$$W_{ijk} - W^0_{ijk} = n_k W_{ij} \left(e^{-\frac{e_k \psi^R_{ij}}{kT}} - 1 \right).$$

При наличии в точке R положительного иона ($e_k = Z\varepsilon$)

$$W_{ijk} - W^0_{ijk} = nW_{ij} \left(e^{-\frac{Z\varepsilon \psi^R_{ij}}{kT}} - 1 \right).$$

При наличии в точке R отрицательного иона ($e_k = -Z\varepsilon$)

$$W_{ijk} - W^0_{ijk} = nW_{ij} \left(e^{\frac{Z\varepsilon \psi^R_{ij}}{kT}} - 1 \right).$$

Следовательно, для симметрического электролита

$$\sum_{k=1,2} (W_{ijk} - W^0_{ijk}) = 2nW_{ij} \left(\operatorname{ch} \frac{Z\varepsilon \psi^R_{ij}}{kT} - 1 \right).$$

Таким образом

$$\int \sum_k (W_{ijk} - W^0_{ijk})\, dV_R = W_{ij} \varphi_{ij}, \tag{16}$$

где

$$\varphi_{ij} = 2n \int \left(\operatorname{ch} \frac{Z\varepsilon \psi^R_{ij}}{kT} - 1 \right) dV_R. \tag{17}$$

2. Вычисление интеграла $\iint\limits_{(V)} \sum\limits_{k,m} (W_{ijkm} - W^0_{ijkm})\, dV_R\, dV_m$.

Согласно (15) имеем

$$W_{ijkm} = n_m W_{ijk}\, e^{-\frac{e_m \psi^m_{ijk}}{kT}}, \qquad W^0_{ijkm} = n_m n_k W_{ij}.$$

Потенциал Ψ^m_{ijk} можно представить приближенно так:

$$\Psi^m_{ijk} \simeq \Psi^{*m}_i + \Psi^{*m}_j,$$

где Ψ^{*m}_i и Ψ^{*m}_j — потенциал в точке m, создаваемый ионами i и j с учетом тройных корреляций. Существенную роль играет случай, когда i и j имеют разные знаки (поскольку, при определении свободной энергии раствора нам нужно знать значения потенциала при $r = a$, на таких расстояниях около центрального иона фактически всегда находится ион противоположного знака) в этом случае легко показать, что

$$\Psi^m_{ijk} \approx \Psi^{*m}_i + \Psi^{*m}_j \simeq \Psi^m_i + \Psi^m_j = \Psi^m_{ij}.$$

Этим приближением мы воспользуемся при подсчете четырехкратных корреляций. Изменения функции распределения ионов при учете четырехкратных корреляций мы подсчитаем следующим образом: сначала мы подсчитаем влияние на функции распределения одного иона m. Для этого мы пишем разность значений функций W_{ijkm} при наличии и отсутствии иона m в точке m. Это равно

$$W_{ijkm} - W^0_{ijkm} = n_m W_{ijk} \left(e^{-\frac{e_m \psi^m_{ij}}{kT}} - 1\right).$$

и наличии в точке m положительного иона ($e_m = Z\varepsilon$) имеем

$$W_{ijkm} - W^0_{ijkm} = nW_{ijk} \left(e^{-\frac{Z\varepsilon\psi^m_{ij}}{kT}} - 1\right),$$

іри наличии в точке m отрицательного иона ($e_m = -Z\varepsilon$)

$$W_{ijkm} - W^0_{ijkm} = nW_{ijk} \left(e^{\frac{Z\varepsilon\psi^m_{ij}}{kT}} - 1\right).$$

эдовательно,

$$\sum_m (W_{ijkm} - W^0_{ijkm}) = 2nW_{ijk} \left(\operatorname{ch} \frac{Z\varepsilon\Psi^m_{ij}}{kT} - 1\right). \tag{18}$$

іерь найдем изменения выражения (18) с учетом влияния иона k. Для этого мы пишем разность значений (18) при наличии и отсут-ии иона k в точке R. Она равна

$$2n \left(\operatorname{ch} \frac{Z\varepsilon\Psi^m_{ij}}{kT} - 1\right) n_k W'_{ij} (e^{-e_k \psi^R_{ij}} - 1).$$

и наличии в точке R положительного иона ($e_k = Z\varepsilon$) имеем

$$2n^2 \left(\operatorname{ch} \frac{Z\varepsilon\Psi^m_{ij}}{kT} - 1\right) W_{ij} \left(e^{-\frac{Z\varepsilon\psi^R_{ij}}{kT}} - 1\right),$$

іри наличии в точке R отрицательного иона $e_k = -Z\varepsilon$

$$2n^2 \left(\operatorname{ch} \frac{Z\varepsilon\Psi^m_{ij}}{kT} - 1\right) W_{ij} \left(e^{\frac{Z\varepsilon\psi^R_{ij}}{kT}} - 1\right).$$

эдовательно,

$$\sum_{k,m} (W_{ijkm} - W^0_{ijkm}) \simeq 4n^2 W_{ij} \left(\operatorname{ch} \frac{Z\varepsilon\Psi^m_{ij}}{kT} - 1\right) \left(\operatorname{ch} \frac{Z\varepsilon\Psi^R_{ij}}{kT} - 1\right).$$

$$\iint\limits_{(V)} \sum_{k,m} (W_{ijkm} - W^0_{ijkm})\, dV_R\, dV_m \simeq$$

$$\simeq 4n^2 W_{ij} \int \left(\operatorname{ch} \frac{Z\varepsilon\Psi^R_{ij}}{kT} - 1\right) dV_R \int \left(\operatorname{ch} \frac{Z\varepsilon\Psi^m_{ij}}{kT} - 1\right) dV_m = W_{ij} \varphi^2_{ij}. \tag{19}$$

На основании тех же допущений, что были сделаны при выводе ıырехкратных корреляций, для пяти — шести и т. д. кратных взаи-действий ионов получаем приближенно:

$$W^{\bullet}_{ij} \varphi^3_{ij}, \qquad W_{ij} \varphi^4_{ij}, \ldots \quad \text{и т. д.}$$

Следовательно, функция распределения ионов с учетом многократных аимодействий приближенно определяется следующим соотношением:

$$W^{\bullet}_{ij} \simeq W_{ij} (1 + \varphi_{ij} + \varphi^2_{ij} + \cdots) \simeq \frac{W_{ij}}{1 - \varphi_{ij}}. \tag{20}$$

Остановимся вкратце на приложении формулы (10) к реальному газ ($s=1$), в этом случае имеем

$$W_{ij}^{*}=W_{ij}+\int(W_{ijk}-W_{ijk}^{0})\,dV_R+\cdots$$

Так как интеграл существен на очень малых расстояниях от молеку газа, поэтому получаем приближенно:

$$W_2^{*}=W_2\left[1+\frac{1}{v}\int\limits_{(v)}f_{1R}(r_{1R})\,f_{2R}(r_{2R})\,dV_R+\frac{1}{v^2}\iint\cdots\right],$$

где

$$1+f_{iR}=e^{-\frac{\Phi_2(r_{iR})}{kT}}.$$

Это выражение совпадает с формулой Н. Н. Боголюбова, из которо легко получается уравнение Майера — Урселия (уравнение состояни реального газа). Однако формула (10), применительно к растворам дае принципиально отличный результат, чем теория Н. Н. Боголюбова Основное отличие разработанной нами теории от теории Н. Н. Боголю бова заключается в том, что во всех уравнениях теории Н. Н. Боголю бова фигурирует не экранированный потенциал иона, поэтому в это теории корреляция учтена неправильно.

В нашей теории при выводе формулы (10) автоматически появляетс экранированный потенциал Дебая как нулевое приближение, что вполн естественно. В случае реального газа вопрос экранирования отпадает поэтому оба эти метода дают совпадающие результаты.

Выводы

Основное уравнение Дебая — Гюккеля, на котором базируется совре менная теория растворов сильных электролитов, является лишь первы приближением, поскольку эта теория исходит из бинарных взаимодей ствий ионов в растворе. Поэтому для получения более высокого при ближения необходимо учесть трех-, четырех- и т. д. кратное взаимо действие ионов.

В данной работе разработан общий метод для учета многократны взаимодействий ионов, при этом не делается какого-либо предположени относительно природы сил, действующих между ионами. Поэтому най денная нами формула для функции распределения ионов может быт использована также в том случае, когда будет установлен вид близко действующих сил.

Следует заметить, что учет многократных взаимодействий ионо является необходимым (но недостаточным) шагом для построения после довательной теории концентрированных растворов сильных электролитов

Академия Наук Груз. ССР
Институт физики
Тбилиси

Поступила
5.VII.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. T. H. Grontwall, V. K. La Meru. K. Sandved, Phys. Zs., 29, 35, 1928
2. R. H. Fowler, Proc. Camb. Phil. Soc., 22, 864, 1925.
3. H. A. Kramers, Proc. Amsterdam, 30, 145, 1927.
4. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в сатистической физике ОГИЗ, Гостехиздат, 1946.
5. Г. Фалькенгаген, Электролиты. ОНТИ, Химтеорет., Л., 1935.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ ВОДОРОДА [А СВИНЦОВОМ, КАДМИЕВОМ И ТАЛЛИЕВОМ ЭЛЕКТРОДАХ ЗНАКОМ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ ПОСЛЕДНИХ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева

На протяжении последних 15 лет выяснение природы водородного)сенапряжения являлось одной из центральных проблем теоретической ·ктрохимии. При решении этой задачи большое внимание уделялось ановлению закономерной зависимости между перенапряжением и ıродой материала электрода. Уже в первых работах, посвященных перепряжению [1], была замечена связь этого явления с природой металла. льшое число работ, выполненных с тех пор в этой области, не привело ıыяснению природы этой связи. Противоречивость экспериментальных иных, полученная в работах различных авторов, является одной из ювных причин неудач в решении этой проблемы.

Представляется естественным связать перенапряжение водорода на шом металле с другими его характеристиками, обнаруживаемыми в створе электролита. Одной из таких характеристик является точка нувого заряда поверхности электрода.

Из работ, посвященных исследованию двойного электрического слоя, вестно, что изменение знака заряда поверхности, как правило, сопрокдается изменением адсорбционных свойств электрода. Последнее небежно должно приводить к изменению структуры двойного электри-ского слоя на границе раздела металл — раствор.

Согласно теории замедленного разряда [2] скорость электродной реаки существенно зависит от строения двойного слоя.

Если следовать этой теории, можно ожидать, что изменение знака ›яда поверхности и сопровождающее его изменение адсорбционных)йств электрода скажется на кинетике выделения водорода, что можно наружить измерением перенапряжения как в области потенциалов,)тветствующих положительному заряду поверхности, так и в области тенциалов, соответствующих отрицательному заряду.

В отдельных работах [3] по перенапряжению высказывались предположения о возможности изменения состояния поверхности и кинетики ектродной реакции при потенциалах, соответствующих или близких ıулевому заряду поверхности электрода. Несмотря на это, в большинстве спериментальных работ это обстоятельство игнорировалось. Последнее жет быть связано с тем, что потенциалы, соответствующие нулевым рядам поверхности, для подавляющего числа металлов, с которыми продились измерения по перенапряжению, до последнего времени не были вестны.

Изменение кинетики электрохимического выделения водорода в результе адсорбции поверхностно-активных веществ неоднократно рассматрилось в электрохимической литературе [4]. З. А. Иофа и А. Н. Фрумн [5—7] при объяснении аномального хода кривых перенапряжения на утном и свинцовом электродах в концентрированных растворах кислот в присутствии поверхностно-активных анионов подробно рассмотрели зможность изменения структуры двойного электрического слоя и ве-

личины ψ_1 потенциала в результате адсорбции анионов. З. А. Иофа [5 сделал попытку установить связь между величиной снижения перенапря жения и концентрацией анионов в поверхностном слое. Последняя вели чина рассчитывалась из электрокапиллярных кривых, снятых в тех ж растворах, что и соответствующие кривые перенапряжения. На основани проведенных расчетов З. А. Иофа пришел к выводу, что снижение перена пряжения наблюдается при тех же потенциалах, для которых расчет дае наличие анионов в поверхностном слое.

Однако в результате дальнейших опытов, в особенности с раствора H_2SO_4 и $HClO_4$, авторы [6] вынуждены были отказаться от этого выво и признать, что «наличие анионов само по себе еще не приводит к возни новению отрицательного ψ_1-потенциала в поверхностном слое, если он не сопровождается определенной ориентировкой ионных пар из иона водо рода и аниона».

Полагая, что количественной мерой влияния адсорбции на перенапря жение является величина ψ_1-потенциала, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин вывели уравнение, связывающее величину последнего со сдвигом электро капиллярного максимума и активностью кислоты:

$$\psi_1 = (\varphi_{\text{макс}})_z + \frac{RT}{F} \ln a_{\pm} + \varphi_0, \quad (1$$

где $(\psi_{\text{макс}})_z$ — потенциал максимума электрокапиллярной кривой, изме ренный против обратимого водородного электрода в том же раствор φ_0 — потенциал максимума электрокапиллярной кривой в отсутстви поверхностно-активных анионов, отнесенный к нормальному водородном электроду.

Логарифмическую зависимость между ψ_1 и $a_{\pm}$ авторы рассматривал как подтверждение высказанного ими предположения о том, что скачо потенциала в максимуме электрокапиллярной кривой вызван ориентиро ванными диполями кислоты, между которыми существуют значительны силы отталкивания. Следует отметить, что сделанное в цитированной рабо сравнение величин ψ_1-потенциалов, полученных из электрокапиллярны данных с соответствующими величинами, полученными из кривых перена пряжения, не дало удовлетворительных результатов. Данные, получе ные из кривых перенапряжения, всегда имели более низкое значение п сравнению с данными электрокапиллярных измерений.

На основании электрокапиллярных данных исследованные анион по их адсорбционной способности были расположены авторами в следу щий ряд $J' > Br' > Cl' > SO_4''$. Из всех исследованных анионов на меньшей адсорбируемостью обладал анион серной кислоты. Такой же п рядок сохранялся и в действиях этих анионов на перенапряжение: на большее снижение последнего наблюдалось в присутствии J' и наимен шее — в присутствии SO_4''.

В работе Я. М. Колотыркина и Н. Я. Бунэ [8] был показан аномальн ход кривой перенапряжения на свинцовом электроде в растворе серн кислоты; в области перенапряжений 0,7—0,9 V обнаружен резкий перепа в ходе η — $\lg i$ кривой. По обе стороны от этого перепада кривая подч няется уравнению Тафеля с наклоном, близким к 0,12. Показано также, ч часть кривой, соответствующая малым поляризациям, лежит ниже част соответствующей высоким поляризациям приблизительно на 0,160 V

Позднее измерением емкости двойного электрического слоя свинцово электрода была определена нулевая точка свинца [9]. Последняя оказала лежащей при 0,69 V проти нормального водородного электрода, т. е. 0,46 V отрицательнее нулевой точки ртути.

Сопоставление результатов измерений Т. И. Борисовой с данны

М. Колотыркина и Н. Бунэ показывает, что в пределах ошибок опыта* левая точка свинца лежит в области перепада кривой перенапряжения. ри этом отрицательно заряженной поверхности соответствует повышенс значение перенапряжения по сравнению с поверхностью, заряженной ложительно. В свете изложенного выше эти результаты представляют льный интерес для теории перенапряжения. Однако, прежде чем подргать их подробному обсуждению, необходима была экспериментальная оверка полученных данных на других металлах и растворах. Последнее лялось целью настоящей работы. При выборе объектов исследования мы ли ограничены металлами, для которых к началу данной работы были мерены точки нулевого заряда. Из этих металлов можно было использовать те, нулевые точки которых лежат в области потенциалов, замеряеих при снятии кривой перенапряжения. Такими характеристиками обдают таллий и кадмий, точки нулевых зарядов которых были измерены давно Т. Н. Борисовой и Б. В. Эршлером [10].

Экспериментальная часть

В литературе неоднократно обращалось внимание на экспериментальне трудности измерения перенапряжения водорода.

Основная трудность связана с чувствительностью исследуемой электродй реакции даже к незначительным посторонним примесям, могущим подать в систему. Не всегда учитывалась возможность изменения состояя поверхности электродного материала или пограничного слоя раствора изменению величины поляризации электрода. Эти недостатки, в частсти, имеют место в появившейся в последние годы серии работ Хиклинги Сальта [11] и Бокриса с соавторами [12]. Несовершенство экспементального материала привело указанных авторов к неправильным водам при интерпретации явления перенапряжения. Работа Хиклинга Сальта, в части примененного ими метода измерения потенциала электода, уже была подвергнута критике А. Н. Фрумкиным [13].

Серьезное возражение вызывает также принятая указанными авторами, вслед за ними и Бокрисом, процедура измерения. Предусмотренное этой оцедурой выключение поляризующего тока после замера каждой точки ивой совершенно недопустимо для группы металлов, стоящих в ряду пряжения отрицательнее водорода. Оставление этих металлов без внешй катодной поляризации неизбежно должно было приводить к их самоаетворению. Образовавшиеся ионы металла при последующей поляриции беспрепятственно могли осаждаться на электроде, увеличивая поерхность последнего. При таких условиях истинная поверхность не могла оставаться постоянной в процессе опыта.

Если пренебречь этим эффектом и рассчитывать плотность тока на вимую поверхность, экспериментальная кривая перенапряжения будет иеть пониженный наклон или даже может изменить его знак, что легко ожно принять за достижение предельного или максимального перенапряжения. Косвенным доказательством того, что в цитированных работах глийских авторов поверхность электродов была больше видимой, являются пониженные значения перенапряжения, полученные ими для таллов, способных растворяться в условиях их опытов. Например, в случае свинца данные Бокриса на 0,200 V лежат ниже данных, полученных ими. Если этот эффект полностью отнести за счет разности в величине оверхности, простой расчет показывает, что поверхность свинцового ектрода, с которым работал Бокрис, была приблизительно в 50 раз больше поверхности электродов, с которыми проводились наши опыты.

Не отвергая принципиальной возможности уменьшения наклона кри-

---

* По данным Т. Н. Борисовой использованная ею методика давала возможность ределить нулевую точку с точностью ± 0,05 V.

вой перенапряжения при высоких поляризациях за счет изменения характера электродной реакции, мы считаем, что данные Хиклинга и Сальта и Бокриса с сотрудниками могут быть объяснены более простым и естественным образом. Нельзя не отметить, что условия проведения опытов во всех цитированных работах Хиклинга и Сальта и в первых работах Бокриса с сотрудниками не исключали возможности попадания в электролит органических загрязнений. Это, естественно, также не могло не сказаться на результатах их измерений.

При выборе метода измерений потенциала мы вынуждены были считаться с медленностью установления адсорбционного равновесия на электроде. По этим соображениям быстрый метод измерений, использованный в работах многих авторов, не мог быть принят нами; этот метод рассчитан скорее на то, чтобы исключить влияние адсорбционных изменений на кинетику электродной реакции.

Принятый нами метод частично был описан в работе одного из нас [14]. Приготовление электролита и электродов ничем принципиально не отличалось от методов, примененных в цитированной работе. Особое внимание уделялось очистке водорода от следов кислорода; с этой целью водород, которым насыщался электролит, проходил через печь, наполненную восстановленными медными стружками и через две дополнительные печи с платинированным силикагелем; печи нагревались до 400° С. Электролит перед введением его в основную ячейку в течение продолжительного времени (около 6 час.) насыщался водородом и подвергался предварительной катодной (15—18 час.) поляризации при плотности тока $1 \cdot 10^{-4}$ А/см².

Перед снятием кривой перенапряжения электрод в течение 2—3 часов поляризовался при плотности тока 10^{-3} А/см². Далее, при каждой плотности тока, при которой производились измерения, электрод поляризовался до установления постоянного потенциала. Таким образом, снятые нами кривые перенапряжения являлись стационарными. Принятая система измерений давала возможность по изменению кинетики процесса замечать происходящие в процессе измерения изменения на границе раздела металл — раствор.

Полученные результаты

Кроме измерений на кадмии и таллии, нами были повторены измерения на свинце. Полученные результаты в виде η — $\lg i$ кривых приведены на рис. 1, 2 и 3. Пунктиром указаны потенциалы, соответствующие нулевым

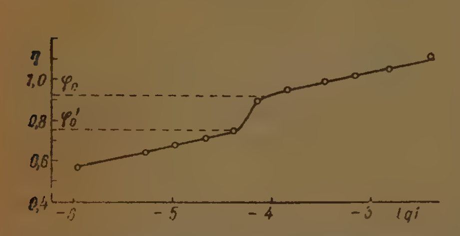


Рис. 1. Перенапряжение водорода на кадмии в 1,3N H_2SO_4. φ_0 — потенциал нулевого заряда по измерению емкости двойного слоя; φ_0' — потенциал нулевого заряда по электрокапиллярным данным в расплавах

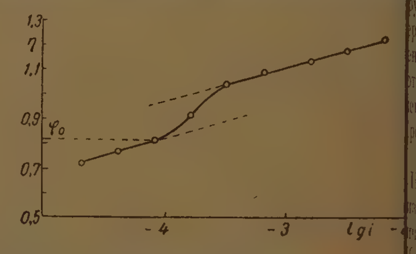


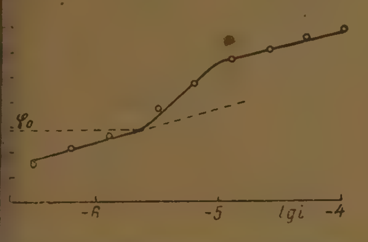
Рис. 2. Перенапряжение водорода на таллии в 1,7N H_2SO_4. φ_0 — потенциал нулевого заряда по измерению емкости двойного слоя

зарядам поверхности металлов. Значение нулевых потенциалов взято из цитированных работ Т. И. Борисовой с соавторами [9,10].

Как видно из приведенных данных, на кадмии и таллии, так же как и на свинце, в некоторой области потенциалов, специфической для каждого металла, кривые перенапряжения испытывают резкий перепад. Для всех трех исследованных металлов точки нулевых зарядов поверхности соответствуют перепадам кривых перенапряжения. Это означает, что изменение заряда поверхности электрода сопровождается резким изменением пере-

пряжения водорода: разряд ионов водорода идет легче на положительно ряженной поверхности по сравнению с поверхностью, заряженной отцательно. Скорость перехода в процессе измерения от верхней ветви ивой перенапряжения к нижней зависит от природы металла: наиболее дленно этот переход совершается в случае свинца и наиболее быстро в учае таллия. Однако для всех трех исследованных металлов переход оисходит настолько медленно, что соответствующее ему изменение на анице металл — раствор не может быть отнесено за счет ионной обклад двойного электрического слоя.

На кадмии и таллии, так же как и на свинце, при сравнительно больших ростях измерения верхний прямолинейный участок кривой перенапряжения может быть прослежен до плотностей тока, значительно меньших, нижний до плотностей тока, значительно больших тех, при которых совершается перепад стационарной кривой.



...с. 3. Перенапряжение водорода свинце в 1 N H_2SO_4. φ_0 — потенциал нулевого заряда по измерению емкости двойного слоя

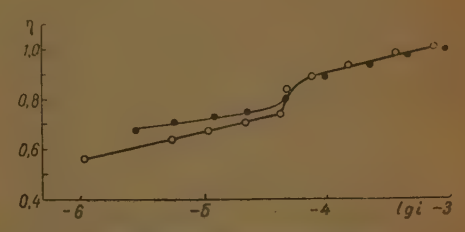


Рис. 4. Зависимость перенапряжения от состава раствора на кадмий.
○ — 1,3N H_2SO_4;
● — 1,15N HCl

В предыдущей работе [8] было сделано предположение об адсорбции слорода как причине резкого изменения хода кривой перенапряжения свинцовом электроде. Такое предположение было основано на данных угих исследователей [4, 5] о малой капиллярной активности аниона рной кислоты, в растворах которой были проведены предыдущие измения. Для выяснения природы адсорбирующегося агента в настоящей рате было исследовано влияние природы аниона на ход кривой перенапряжения и характер перепада последней в области нуля заряда поверхности. роме серной, опыты были проведены также в соляной кислоте.

На рис. 4 сопоставлены кривые перенапряжения в растворах H_2SO_4 HCl. Для обеих кислот части кривых, соответствующие высоким полязациям, почти совпадают между собою; наблюдающееся небольшое разчие можно объяснить повышенным коэффициентом активности растворов Cl по сравнению с растворами H_2SO_4; спад кривых в обоих растворах чинается при одинаковом потенциале. Изменение природы кислоты затно сказывается на ходе нижнего прямолинейного участка кривой, соответствующего положительному заряду поверхности: в соляной кислоте а часть кривой идет несколько выше, чем в серной; введение J′ и Br′, же в небольших концентрациях, приводит к еще большему повышению ой части кривой; при этом наибольшее повышение наблюдается в приствии J′.

Проведенные нами опыты в одной и той же кислоте различной концентрации (рис. 5) показали, что изменение концентрации неодинаково скаывается на различных участках кривой перенапряжения: при высоких оляризующих токах перенапряжение зависит от концентрации только области концентрированных растворов (1 N и выше), оставаясь неизменным в области низких концентраций. При низких поляризациях имеет есто обратная зависимость: перенапряжение зависит от концентрации

только в разбавленных растворах (1 N и ниже), оставаясь неизменным в растворах концентрированных.

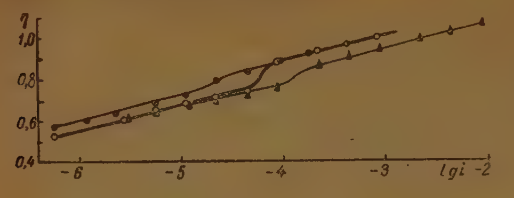


Рис. 5. Перенапряжение водорода на кадмии в серной кислоте различной концентрации ● — 0,1N; ○ — 1,7N; ▲ — 10 N.

Обсуждение полученных результатов

Наиболее вероятным объяснением приведенных экспериментальных данных является допущение наличия адсорбционных изменений на границе металл — раствор, происходящих в области потенциала, соответствующего точке нулевого заряда поверхности металла. Скорость этой адсорбции зависит от природы металла, что подтверждается более медленной кинетикой перехода с одной ветви кривой перенапряжения на другую на свинцовом электроде по сравнению с таковой на таллии и кадмии. Область потенциалов, соответствующая перепаду кривой перенапряжения, вероятно, отвечает переменному содержанию адсорбирующегося вещества на поверхности электрода.

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал не дает еще возможности однозначно решить вопрос относительно природы адсорбирующегося агента и характера связи между поверхностью металла и адсорбированной частицей.

Однако, если исходить из предположения, что медленной стадией всего процесса является элементарный электрохимический акт соединения гидратированного протона с электроном, тогда, повидимому, наблюденные нами эффекты по-разному могут быть истолкованы в зависимости от характера адсорбции и, следовательно, характера изменения электрического поля вблизи поверхности раздела металл/раствор, вызываемого адсорбцией.

Несомненно, что любая адсорбция заряженных частиц или диполей будет приводить к изменению в распределении потенциала электрода между компактной и диффузной частями двойного электрического слоя. Однако характер этого перераспределения будет зависеть от знака заряда адсорбирующихся частиц и направленности диполей, образующихся между последними и металлом.

Специфическая адсорбция анионов должна приводить к такому изменению в строении двойного слоя, при котором будет иметь место возрастание отрицательного значения потенциала в диффузной части двойного слоя при одновременном соответствующем уменьшении потенциала компактной части. В результате такой адсорбции вблизи поверхности металла возникает дополнительный отрицательный ψ_1-потенциал.

Согласно теории замедленного разряда, зависимость между потенциалом электрода и скоростью процесса дается следующим выражением:

$$i = K\,[\mathrm{H}^{\cdot}]_s\, e^{-\frac{\alpha(\varphi-\psi_1)F}{RT}},$$

где k и α — постоянные, RT и F имеют обычное значение, φ — общий скачок потенциала между металлом и раствором, ψ_1 — скачок потенциала в диффузной части двойного слоя, $[\mathrm{H}^{\cdot}]_s$ — концентрация ионов в компактной части двойного слоя. Последняя величина связана со скачком

тенциала в диффузной части двойного слоя следующим выражением

$$[H^{\cdot}]_s = [H^{\cdot}]\, e^{-\psi_1 F/RT},$$

е [H˙] — объемная концентрация.

Следовательно ψ_1, с одной стороны, входит в выражение энергии активации процесса и, — с другой, определяет поверхностную концентрацию реагирующих ионов.

Рассмотренное выше изменение двойного электрического слоя, вызываемое адсорбцией аниона, должно приводить к увеличению энергии активации процесса разряда ионов водорода с одновременным увеличением концентрации последних в компактной части.

При этих условиях наблюденное нами снижение перенапряжения при переходе от отрицательной к положительно заряженной поверхности можно объяснить, допустив, что решающее значение на скорость разряда имеет увеличение поверхностной концентрации реагирующих ионов. Такой вывод несколько не согласуется с тем фактом, что наибольшие эффекты наблюдаются в сравнительно концентрированных растворах, в которых диффузность двойного слоя должна быть незначительной.

Иное распределение потенциала в двойном слое будет иметь место, если образующаяся дипольная связь между металлом и адсорбирующейся частицей направлена своим положительным концом в раствор. Нетрудно показать, что в этом случае должно иметь место уменьшение отрицательного значения величины ψ_1-потенциала при одновременном соответствующем увеличении отрицательного значения потенциала в компактной части двойного слоя. При таком характере адсорбции приведенные нами экспериментальные данные можно объяснить на основании теории замедленного разряда, предположив, что решающее значение на скорость электродного процесса имеет значение потенциала в компактной части и, следовательно, уменьшение энергии активации процесса.

Последнее объяснение находится в соответствии с приведенной нами концентрационной зависимостью наблюденного эффекта изменения скорости разряда ионов водорода вблизи точки нулевого заряда поверхности электрода.

Однако необходимо иметь в виду, что обычная теория замедленного разряда, в том виде как она была развита А. Н. Фрумкиным и его учениками, не дает возможности до конца объяснить настоящие результаты. Адсорбция на электроде посторонних частиц, не принимающих непосредственного участия в электродной реакции, должна приводить к расширению двойного слоя и удалению реагирующих ионов от поверхности, на которой они должны разряжаться.

При этих условиях более удовлетворительные объяснения можно получить, предположив, что нейтрализация пары электрон—протон, осуществляется путем перехода электрона через потенциальный барьер. Нетрудно видеть, что изменение электрического поля вблизи поверхности металла, вызываемое образованием диполя металл — адсорбированная частица, направленного своим положительным концом в раствор, должно благоприятствовать выходу электрона из металла.

Приведенный в настоящей статье экспериментальный материал не дает еще возможности однозначно ответить на поставленные вопросы. Для их решения необходимо рассмотреть изменение емкости двойного электрического слоя и точки нулевого заряда поверхности, сопутствующие переходу от одной ветви кривой перенапряжения к другой. Эти вопросы и зависимость перенапряжения на положительно заряженной поверхности от состава раствора предполагается рассмотреть в следующей статье.

Большой и самостоятельный интерес представляют верхние прямоли-

нейные участки кривых перенапряжения, соответствующие отрицательному заряду поверхности электрода: в этой области поляризации на течение электродной реакции не сказывается адсорбция анионов — разряд ионов водорода происходит на чистой поверхности металла.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, 2, 3, таллий и кадмий по величине перенапряжения водорода занимают промежуточное положение между свинцом и ртутью.

Из всех исследованных до сих пор металлов свинец, таллий и кадмий имеют наиболее высокое перенапряжение водорода. Для таллия эта часть кривой в 1,7 N H_2SO_4 имеет коэффициент наклона, равный приблизительно 0,14, и описывается следующим уравнением:

$$\eta = 1{,}550 + 0{,}14 \lg i.$$

В случае кадмия в том же растворе величина наклона имеет значение, равное 0,12, а соответствующее уравнение имеет вид:

$$\eta = 1{,}450 + 0{,}12 \lg i.$$

Зависимость этой части кривой от концентрации кислоты находится в полном согласии с теорией замедленного разряда. Согласно этой теории зависимость перенапряжения от концентрации кислоты при постоянной плотности тока дается уравнением:

$$\eta = \psi_1 - \frac{RT}{F} \lg [H^\cdot] + \text{const.}$$

А. Н. Фрумкиным показано [15], что для отрицательно заряженной поверхности в отсутствии специфической адсорбции анионов в разбавленных растворах кислот ψ_1-потенциал меняется с концентрацией водородных ионов, так же как потенциал обратимого водородного электрода $\psi_1 \approx \frac{RT}{F} \ln [H^\cdot]$.

В согласии с этим выводом находится полученная нами независимость перенапряжения от концентрации кислоты в разбавленных растворах на кадмиевом электроде.

В согласии с выводами и результатами З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина находится также полученная нами зависимость перенапряжения при высоких плотностях тока от концентрации в концентрированных растворах кислот. Однако, в отличие от результатов указанных авторов, наклон кривой даже в растворах HCl оставался неизменным с увеличением концентрации кислоты. Последнее расхождение, вероятно, связано с различием в методах измерений потенциала. При быстром методе, которым пользовался З. А. Иофа, адсорбционное равновесие не успевало устанавливаться в процессе измерения. Благодаря этому эффект, вызываемый адсорбцией, размазывался по широкому участку кривой, изменяя ее наклон. В наших опытах адсорбционные изменения локализовались узкой областью поляризации, что обусловило наличие перепада в кривой перенапряжения.

Иная зависимость перенапряжения от концентрации кислоты наблюдается на нижних прямолинейных участках кривых, соответствующих положительному заряду поверхности электрода. В этом случае в результате адсорбции анионов имеет место более сложная картина на границе металл—раствор и вследствие этого более сложная зависимость перенапряжения от состава раствора. Можно ожидать, что в этой области поляризаций на кинетику электродной реакции будет оказывать влияние не только концентрация разряжающихся ионов, т. е. ионов водородов, но и природа и концентрация анионов.

Наблюденная нами аномальная зависимость перенапряжения при низких поляризациях от концентрации кислоты по сравнению с зависи-

стью, наблюдаемой в области высоких поляризаций, должна быть лностью отнесена за счет адсорбционных эффектов.

В работах по перенапряжению водорода большое значение придается личине наклона η — lg i кривых или постоянной b в уравнении Тафеля. многих работах эта величина являлась критерием применимости того и другого механизма перенапряжения к исследовавшимся системам.

Для большинства металлов экспериментальные кривые имеют наклон, вный 0,10—0,12. Однако для некоторых металлов, преимущественно высоким перенапряжением, наряду с обычным значением 0,10—0,12 которые авторы получали кривые с аномальной величиной наклона 20—0,30. К этой группе, в частности, относятся исследованные нами таллы, и в первую очередь кадмий и свинец.

Согласно результатам настоящей работы такое расхождение можно нести за счет различия в методах измерения, применявшихся в работах зличных авторов, и интервалов поляризаций (плотностей тока), при торых эти измерения проводились. В тех случаях, когда измерения оводились в области потенциалов, соответствующих отрицательному ряду поверхности электрода, экспериментальные кривые имели наклон, изкий к 0,12. В работе Я. М. Колотыркина и Н. Я. Бунэ [8] показано, о если измерения проводятся достаточно быстро в сравнении со скостью адсорбционных изменений на электроде, значение наклона 0,10—0,12 жно получить также для потенциалов, соответствующих точке нулевого ряда поверхности, и даже для потенциалов, лежащих несколько полоительнее этой точки. Этим можно объяснить результаты Б. Н. Кабанова З. А. Иофа [3] с соавторами, которые, применяя быстрый метод измения, получили для свинцового электрода значение наклона, близкое к 12 в широком интервале плотностей тока.

Кривые с высоким наклоном получились в тех случаях, когда измения проводились в области потенциалов, соответствующих перепаду ационарных кривых перенапряжения, и когда скорость измерения была достаточно велика по сравнению со скоростью адсорбционных измений.

Приведенные нами данные убедительно показывают, что в области тенциалов, соответствующих отрицательному заряду поверхности, наоны кривых перенапряжения на всех исследованных металлах имеют ачение, близкое к 0,12. Отличие этих металлов от других заключается том, что для них точки нулевых зарядов поверхностей находятся в ласти потенциалов, измеряемых при снятии кривых перенапряжения. ля большинства металлов, для которых не наблюдалось аномальных ачений наклонов η — lg i кривых, точки нулевых зарядов лежат или лизко к потенциалу водородного нуля (Ni) или положительнее этого тенциала (Pt). Естественно, что измерение перенапряжения на таких еталлах проводилось в области потенциалов, соответствующих отрицаельному заряду поверхности.

Выводы

1. Для широкого интервала плотностей тока (10^{-3}—10^{-6} А/см^2) получены стационарные кривые перенапряжения водорода в кислых раствоах на кадмиевом и таллиевом электродах.

2. Показано, что изменение знака заряда поверхности электрода сопроождается резким изменением перенапряжения водорода: отрицательно аряженной поверхности соответствует повышенное перенапряжение по равнению с поверхностью, заряженной положительно.

3. Показано, что различие в кинетике выделения водорода на полоительно и отрицательно заряженной поверхности может быть объяснено дсорбционными изменениями на границе металл — раствор вблизи точки улевого заряда поверхности электрода.

4. Зависимость отрицательной ветви кривой перенапряжения от ко[н]центрации кислоты для всех трех исследованных металлов находится [в] согласии с теорией замедленного разряда. Показано, что по величин[е] перенапряжения кадмий и таллий занимают промежуточное положени[е] между ртутью и свинцом.

5. Для всех трех исследованных металлов отрицательные ветви кривы[х] перенапряжения имеют обычный наклон, близкий к 0,12. Показано, ч[то] наблюдавшиеся ранее расхождения в величинах наклонов являются р[е]зультатом различия в методах измерения, применявшихся в работа[х] различных авторов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
9.XII.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Caspari, Z. phys. Chem., 30, 89, 1899.
A. Cochu, K. Danneubery; Z. phys. Chem., 38, 609, 1901.
2. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., A. 164, 121, 1933. В. А. Зари[н]ский, Перенапряжение водорода на ртутном катоде и ζ-потенциал, ГОНТ[И] НКТП, 1938.
3. Б. Н. Кабанов, С. Филиппов, Л. Ванюкова, З. А. Иоф[а] и А. Прокофьева, Журн. физ. химии, 13, 341, 1939; Acta phys. chem; 1[1,] 617, 1939.
4. Grasston, Trans. Farad. Soc., 21, 36, 1925. З. А. Иофа, Б. Н. Кабано[в,] Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии 13, 1105, 19[39;] Л. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, Журн физ. химии, 14, 1620, 19[40.]
5. З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 13, 1435, 1939.
6. З. А. Иофа, и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 18, 268, 1944.
7. З. А. Иофа, Журн. физ. химии 19, 117, 1945.
8. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Журн. физ. химии 21, 581, 1947.
9. Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Журн. ф[из.] химии, 22, 925, 1948.
10. Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии 24, 337, 1950.
11. A. Hickling a. F. Salt, Trans. Farad. Soc., 36, 1226, 1940; 37, 224, 3[...] 333, 1941.
12. J. Bockris, Trans. Farad. Soc., 43, 417, 1947. Discussion of the Farad. So[c.] 1, 95, 1947. J. Bockris a. Conway, Nature, 159, 711, 1947; Trans. Far[ad.] Soc., 45, 989, 1949.
J. Bockris a. Ingnatowicz, Trans. Farad. Soc., 44, 519, 1948; J. Bo[c]kris a. Parson, Trans. Farad. Soc., 44, 860, 1948.
13. А. Н. Фрумкин, Acta. phys. chem., 18, 23, 1943.
14. Я. М. Колотыркин, Журн. физ. химии, 20, 667, 1946.
15. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 9, 491, 1937.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

1. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РТУТИ, АМАЛЬГАМ НАТРИЯ И КАЛИЯ

П. П. Пугачевич

Целью настоящей работы являлось изучение температурной зависимо- поверхностного натяжения амальгам натрия и калия в связи с провер- молекулярной теории поверхностных явлений в растворах, разра- анной В. К. Семенченко [1].

До сих пор, насколько нам известно, не было опубликовано ни одной оты, касающейся изучения температурной зависимости поверхностного яжения амальгам, хотя попытки подобного изучения предпринимались личными авторами [2, 3].

Прибор для измерения поверхностного натяжения металлических растворов

Для исследования температурной зависимости поверхностного натяже- амальгам автором был сконструирован [4] стеклянный измерительный ибор, использующий метод максимально- давления в капле (рис. 1).

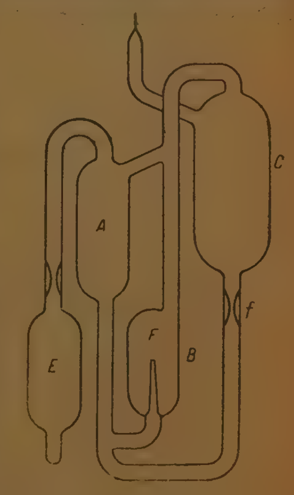


Рис. 1

При диаметре «манометрической» трубки A, ном 11--12 мм, для работы прибора требовалось более 2 см³ ртути, а высота прибора не превы- іа 10—12 см. После многочасовой термовакуу- ной обработки прибора в него вводилось необ- имое количество ртути или амальгамы, он про- вался, в горячем состоянии отпаивался от ва- умной установки и на вращающейся рамке по- дался в термостат со смотровыми окнами.

При вращении прибора по часовой стрелке во- т оси, проходящей приблизительно через его тр и перпендикулярной к плоскости чертежа с. 1), на угол, несколько превышающий 90°, ть или амальгама из A и B перемещалась в C. возвращении прибора в первоначальное поло- ние жидкость начинала медленно благодаря ка- ляру f заполнять манометрическую трубку A и илляр F. Как только достигалась максимальная ота в A (она отмечалась катетометром), с кончика ачинали падать капельки металла, но, повора- ая прибор снова, мы заставляли использован- й металл, равно как и металл из A, опять попа- ь в C. Таким образом, в процессе измерения про- одило непрерывное перемешивание исследуемо- металла, на число измерений не накладывалось никаких ограничений, а сами ерения проводились при условии, когда над поверхностью ртути или амальгамы кодился только их насыщенный пар.

Зная высоту верхней точки мениска ртути или амальгамы в манометрической труб- над срезом капилляра F, соответствующую максимальному давлению, радиус этого иллярa и плотность ртути или амальгамы при данной температуре, можно было считать их поверхностное натяжение по формуле Кантора [5], исправленной Фер- фельтом и Шредингером.

После окончания измерений ртуть или амальгама переливалась в ампулу E, ампул[а] отпаивалась, и в случае амальгам содержимое ее, если это требовалось, подвергалос[ь] химическому анализу.

Таблица 1

Температурная зависимость поверхностного натяжения ртути

Прибор из молибденового стекла. Радиус капилляра $r = 0{,}232$ мм			Прибор из стекла 16-го состава. Радиус капилляра $r = 0{,}212$ мм		
t, °C	Число наблюд.	σ дин./см	t, °C	Число наблюд.	σ дин./см
20	24	465,2	22	6	468,0
57	5	458,5	50	13	465,5
103	11	449,7	100	15	452,1
150	5	440,7	150	10	441,1
210	9	427,5	200	9	428,9
255	15	413,2	250	13	415,5
306	12	400,4	300	12	402,1
350	11	387,1	350	11	387,1

Температурная зависимость поверхностного натяжения ртути

С приборами указанной конструкции мы произвели более 1500 наблю[-]дений поверхностного натяжения ртути (σ) в интервале от 20 до 350 (табл. 1) и нашли, что поверхностное натяжение ртути на является ли[-]нейной функцией температуры. Отдельные наблюдения (в таблицу не[-]вошли) проводились при температуре 380°, а это более чем на 20° превы[-]шало температуру кипения ртути, но даже и при такой высокой темпе[-]ратуре не было никаких затруднений при измерении.

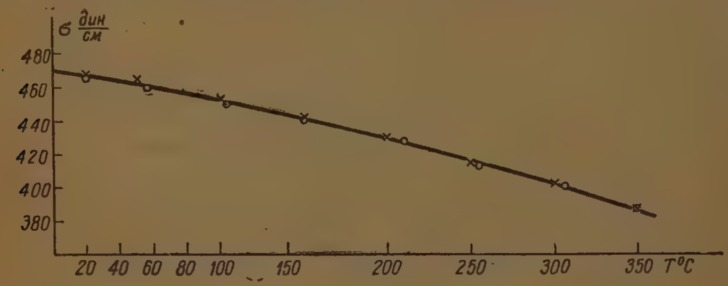


Рис. 2. Поверхностное натяжение ртути. O — прибор из молибденового стекла; × — прибор из стекла 16-го состава

Измерения в приборах, сделанных из различных сортов стекла, н[е] меняли формы кривой $\sigma = f(t)$ (рис. 2), так же как не меняло этой зависи[-]мости ни многократное дестиллирование ртути, ни продолжительное ки[-]пячение ее в приборе перед отпаиванием от вакуумной установки с после[-]дующим созданием более глубокого вакуума путем применения ловушк[и] с активированным углем. Во многих случаях нам удавалось в приборах и[з] молибденового стекла наблюдать даже вогнутый мениск чистой ртути, который тотчас же становился выпуклым, если прибор вскрывали на воз[-]духе. Конструктивные изменения приборов, при которых исключалось, например, влияние динамического давления на формирование капли, так же не меняли зависимости σ ртути от температуры.

Наконец, в последнее время мы обратили внимание на поправку, обусловленную динамической депрессией в манометрической трубке. Наши мерения, выполненные совместно с О. А. Тимофеевичевой, показали, что я манометрической трубки диаметром 11 мм эта поправка не превыет 1,5% измеряемой величины поверхностного натяжения ртути и актически не зависит от температуры в исследованном нами темперарном интервале (до 350°).

Приготовление и анализ амальгам щелочных металлов

Описанные в литературе способы приготовления амальгам [6—9] зусловно могли являться источником значительных ошибок в определении поверхностного нажения, поэтому мы зработали такие препаративные приемы, корые в значительной ере исключали загрязнение поверхности мальгам газами, параи вакуумной смазки и редохраняли их от кисления.

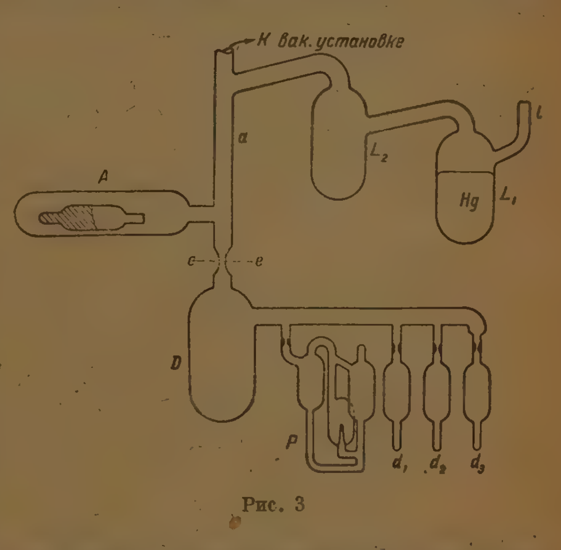


Рис. 3

Исходные вещества для олучения амальгам — туть и щелочные металы тщательно очищались. туть вначале отфильтровалась от механических римесей через бумажный льтр с тонким отверстием внизу, и затем в течение 3—30 час. через нее просывался очищенный и агретый до 80° воздух, что пособствовало окислению одержащихся в ней неблагородных металлов. Вслед за этим она снова отфильтровывалась и многократно пропускалась через столб насыщенного раствора $Hg_2(NO_3)_2$, льно подкисленного азотной кислотой, разбиваясь при этом на мелкие капельки лагодаря воронке с узким отверстием, помещенной у поверхности раствора. После ногократного промывания дестиллированной водой ртуть сушилась и перегонялась высоком вакууме при температуре 180—190° С.

Химически чистые щелочные металлы также перегонялись под вакуумом и разливались по ампулам. Приготовленные таким способом вещества служили для получения мальгам в приспособлении, схема которого представлена на рис. 3. После предварительной термовакуумной обработки приспособления в L_1 заливалась очищенная ртуть, трубку A быстро вставлялась ампула со щелочным металлом, обрезанная с одного конца, трубки A и l запаивались, и тотчас же начиналась откачка приспособления с одновременным прогревом его деталей. После многочасового прогрева ртуть из L_1 перегонялась в L_2, затем температура в A поднималась до 300°, щелочной металл начинал перегоняться и конденсироваться на стенках трубки. Одновременно начинали отгонять ртуть из L_2, и она, конденсируясь, стекала по трубке a, растворяла налет щелочного металла и попадала в D.

По окончании перегонки ампула D нагревалась и в горячем состоянии отпаивалась по линии e — e от вакуумной установки. Полученная амальгама тщательно перемешивалась, часть ее отливалась в измерительный прибор P и он отпаивался от гребенки; оставшаяся амальгама разливалась по ампулам d_1, d_2, d_3 емкостью от 1 до 10 см³, они также отпаивались от гребенки, и содержащаяся в них амальгама могла употребляться для получения более разбавленных амальгам, для наполнения других измерительных приборов или могла быть использована для химического анализа.

Приспособление для разведения амальгам отличалось от вышеописанного устройства конструкцией трубочки A и тем, что вместо ампулы со щелочным металлом в нее помещалась одна из ампул с амальгамой. Ампула содержала такое количество амальгамы, что при нагревании ее до 300—320° амальгама почти целиком наполняла ампулу. Если затем после термовакуумной обработки системы температура в A поднималась

Таблица 2

Поверхностное натяжение амальгам натрия при разных температурах

	$C = 0{,}022$ вес. % = 0,129 г-атом/л** Радиус капилляра $r = 0{,}232$ мм			$C = 0{,}073$ вес. % = 0,428 г-атом/л Радиус капилляра $r = 0{,}232$ мм			$C = 0{,}219$ вес. % = 1,269 г-атом/л Радиус капилляра $r = 0{,}232$ мм			$C = 0{,}415$ вес. % = 2,564 г-атом/л Радиус капилляра $r = 0{,}232$ мм			$C = 0{,}579$ вес. % = 3,267 г-атом/л Радиус капилляра $r = 0{,}237$ мм		
t (°C)	σ дин/см	σ_1 дин/см	σ_2 дин/см	σ дин/см	σ_1 дин/см	σ_2 дин/см	σ дин/см	σ_1 дин/см	σ_2 дин/см	σ дин/см	σ_1 дин/см	σ_2 дин/см	σ дин/см	σ_1 дин/см	σ_2 дин/см
20	450,8	449,3	450,1	438,6	434,6	436,4	434,4	422,4	427,4	438,1*	413,9*	423,2*	441,8*	411,4*	424,0*
50	445,6	444,3	444,9	433,6	429,5	431,5	430,9	419,0	423,9	433,7	409,7	418,6	439,4	408,8	421,0
100	437,3	436,0	436,7	428,6	424,2	426,2	425,5	413,5	418,4	428,0	403,8	412,6	431,8	401,0	413,1
150	429,7	428,4	429,1	420,8	416,7	418,6	417,3	405,4	410,3	420,5	396,6	405,4	425,1	394,7	406,8
200	419,0	417,7	418,4	409,5	405,5	407,8	407,7	396,0	400,9	410,8	387,4	396,0	415,3	385,4	397,3
250	406,4	405,2	405,8	398,4	394,4	396,3	397,1	385,7	390,5	399,2	376,3	384,8	404,5	375,2	386,9
300	394,6	393,4	394,0	386,7	382,9	384,8	385,1	374,0	378,7	389,6	367,2	375,6	392,3	363,7	375,2
350	381,4	380,2	380,8	373,4	369,7	371,5	372,4	361,6	366,2	377,2	355,5	363,7	380,4	352,7	363,9

* Цифры получены для 24° С.
** Объемные концентрации во всех таблицах рассчитаны для 20 °С.

Таблица 3

Поверхностное натяжение амальгам калия при разных температурах

	$C = 0{,}019$ вес. % = 0,066 г-атом/л Радиус капилляра $r = 0{,}232$ мм			$C = 0{,}065$ вес. % = 0,224 г-атом/л Радиус капилляра $r = 0{,}232$ мм			$C = 0{,}174$ вес. % = 0,596 г-атом/л Радиус капилляра $r = 0{,}232$ мм			$C = 0{,}280$ вес. % = 0,951 г-атом/л Радиус капилляра $r = 0{,}232$ мм			$C = 0{,}600$ вес. % = 1,995 г-атом/л Радиус капилляра $r = 0{,}237$ мм		
t (°C)	σ дин/см	σ_1 дин/см	σ_2 дин/см	σ дин/см	σ_1 дин/см	σ_2 дин/см	σ дин/см	σ_1 дин/см	σ_2 дин/см	σ дин/см	σ_1 дин/см	σ_2 дин/см	σ дин/см	σ_1 дин/см	σ_2 дин/см
20	392,5	391,5	392,1	384,4	380,8	382,8	374,8	365,4	370,3	376,3	361,4	368,9	369,6	339,6	355,0
50	389,8	388,7	389,3	382,0	378,4	380,4	372,6	363,2	368,2	372,3	356,3	363,8	368,0	338,1	353,3
100	385,4	384,3	384,9	376,8	373,1	375,1	365,3	355,7	360,6	366,6	351,7	359,1	361,3	331,1	346,1
150	378,9	377,8	378,4	369,9	366,2	368,2	357,7	348,3	353,2	359,4	344,6	352,0	350,7	321,0	336,0
200	373,9	372,8	373,4	362,7	359,2	361,2	351,4	342,4	347,2	352,1	337,1	344,8	343,1	314,1	328,6
250	363,7	362,6	363,2	355,0	351,5	353,4	333,0	333,9	338,7	344,0	329,8	336,9	334,9	306,4	320,7
300	355,5	354,4	355,0	346,8	343,3	345,3	336,8	327,8	332,6	335,1	321,0	328,1	327,3	299,2	313,4

не 300—320°, то амальгама в ампуле расширялась еще больше, разрывала сковывающую ее стеклянную оболочку и, встречая на пути узкий капилляр для отфильтрования осколков стекла, попадала в ампулу D. Вслед за этим из L_2 отгонялось приблизительно необходимое количество ртути для получения разбавленной амальгамы, овторялись все те манипуляции, которые были описаны выше.

Принципиально этот способ разбавления можно было использовать і получения амальгамы любой концентрации, но по существу при мическом анализе сильно разбавленных амальгам встречались значительные трудности. В этой связи мы отказались от химического аназа разбавленных амальгам и сконструировали прибор [10], в котором збавленная амальгама получалась путем смещения точно измеренных этом приборе количеств ртути и концентрированной амальгамы. збавление производилось в высоком вакууме, в приборе, отпаянном от куумной установки и не имеющем вакуумных кранов и шлифов.

Так как первый этап химического анализа исходной амальгамы состоял кстрагировании из ртути щелочного металла, то для этой цели мы сконуировали автоматический экстрактор [10], в котором порция амальгамы, длежащая химическому анализу, в течение 24 час. непрерывно разбилась на тысячи мелких капелек, каждая из которых омывалась разбавнной уксусной кислотой. Раствор, содержащий уксуснокислую соль лочного металла, подвергался весовому химическому анализу и на осповии полученных результатов рассчитывались концентрации сначала ходной, а затем разбавленных амальгам*.

Таблица 4

оспроизводимость измеряемой величины поверхностного натяжения амальгамы калия ($C = 0{,}065$ вес. % $= 0{,}224$ г-атом/л)

°C	σ_1 дин/см	Время	t °C	σ_1 дин/см	Время
20	380,3	Первонач. значение	200	358,7	Первонач. значение
	381,0	Через 26 дней		359,1	Через 27 дней
	380,6	» 27 »		359,8	» 28 »
	380,9	» 28 »		359,0	» 69 »
	380,9	» 69 »			
50	377,5	Первонач. значение	250	351,4	Первонач. значение
	378,6	Через 4 дня		351,4	Через 27 дней
	378,8	» 22 »		351,6	» 70 »
	378,7	» 65 дней			
100	373,0	Первонач. значение	300	343,2	Первонач. значение
	373,2	Через 25 дней		343,6	Через 27 дней
	373,4	» 28 »		343,3	» 28 »
	373,1	» 69 »		343,2	» 70 »
150	366,1	Первонач. значение	350	333,6	Первонач. значение
	366,4	Через 25 дней		334,0	Через 27 дней
	366,0	» 69 »		333,8	» 70 »

Температурная зависимость поверхностного натяжения амальгам натрия и калия

Вслед за ртутью было исследовано поверхностное натяжение амальгам атрия и калия различных концентраций в интервале от 20 до 350° С.

Для расчетов поверхностного натяжения амальгам по формуле Кантора адо было знать плотности амальгам при температуре опыта. Мы не про-

* Пользуясь случаем, выражаем здесь свою признательность Т. А. Белявской, ыполнившей химические анализы растворов уксуснокислых щелочных металлов.

изводили измерения плотностей амальгам, а пользовались литературным данными [11, 12]; рассчитанные на основании этих данных величины по верхностного натяжения амальгам обозначены в табл. 2, 3, как σ_2. Наряд с этим мы произвели расчеты поверхностного натяжения амальгам в пре положении справедливости закона аддитивности удельных объемов и об значали поверхностное натяжение, соответствующее этим расчетам, чере σ_1. Наконец, мы рассчитали поверхностное натяжение амальгам, заменя

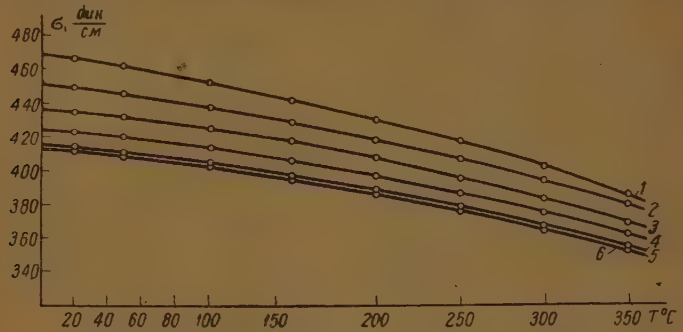


Рис. 4. Поверхностное натяжение амальгам натрия при разных температурах: *1*— ртуть, *2* — амальгама натрия $c = 0{,}022$ вес. %, *3* — то же $c = 0{,}073$ вес. %, *4* — то же $c = 0{,}290$ вес. %, *5* — то же $c = 0{,}415$ вес. %, *6* — то же $c = 0{,}579$ вес. %

в формуле Кантора плотность металлического раствора плотностью рту и в табл. 2, 3 эти величины обозначили через σ. Как видно из табл. 2, ра четы поверхностного натяжения амальгам, не учитывающие изменени плотности с концентрацией, приводят к изотермам поверхностного нат жения, имеющим минимальные значения.

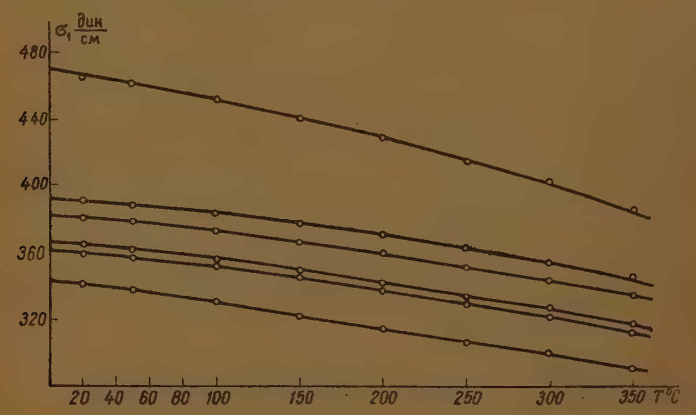


Рис. 5. Поверхностное натяжение амальгам калия при разных температурах: *1*— ртуть, *2* — амальгама K $c = 0{,}019$ вес. %; *3* — то же $c = 0{,}065$ вес. %; *4* — то же $c = 0{,}174$ вес. %; *5* — то же $c = 0{,}280$ вес. %; *6* — то же $c = 0{,}600$ вес. %

На рис. 4—7 представлена зависимость поверхностного натяжен амальгам натрия и калия от температуры и концентрации; в табл. 4 п водится воспроизводимость результатов для одной из амальгам и д одного и того же прибора. Сравнение результатов, полученных для о наковых концентраций, но с разными приборами, показывает, что расх

ия в определении поверхностного натяжения амальгам достигает 3 дин/см и объясняется прежде всего ошибкой в определении радиусов иллляра F.

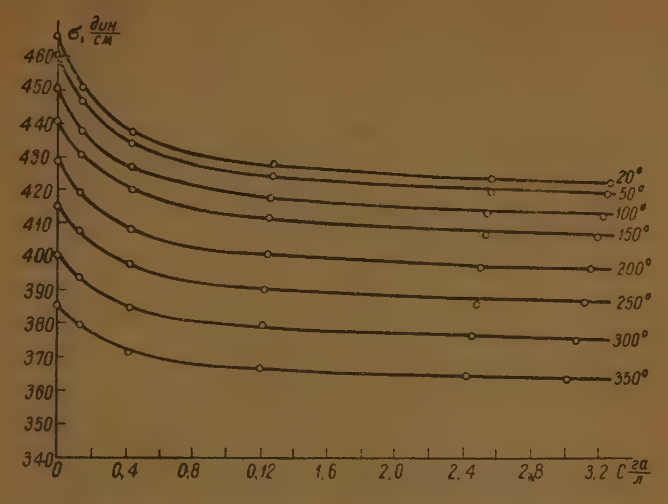


Рис. 6. Изотермы поверхностного натяжения амальгам натрия

Известно, что адсорбция вещества из раствора не происходит мгновенно, поэтому в зависимости от времени формирования капли казалось можно было бы ожидать различных значений поверхностного натяжения амаль-

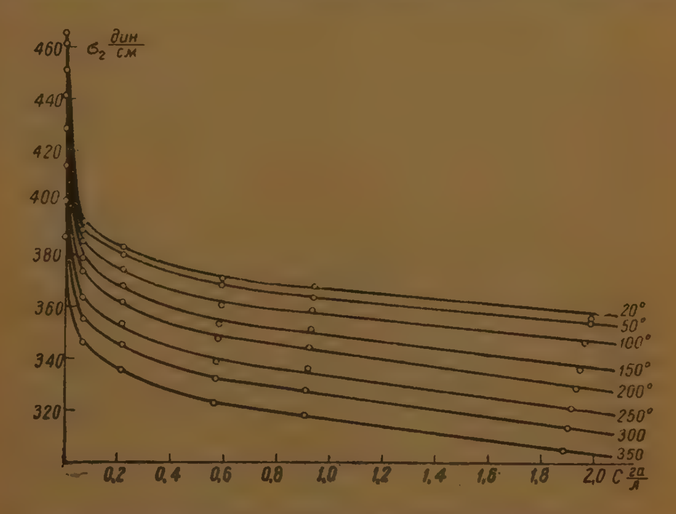


Рис. 7. Изотермы поверхностного натяжения амальгам калия

гам. Благодаря конструктивным особенностям измерительного прибора мы имели возможность варьировать время формирования капли амальгамы от 15 сек. до 4 мин. и нашли, что продолжительность формирования капли в указанном интервале не отражается на измеряемой величине поверхностного натяжения амальгамы.

Обсуждение полученных результатов

На основании полученных результатов для поверхностного натяжения амальгам натрия и калия были проверены некоторые выводы качественной теории поверхностных явлений в растворах, разработанной В. К. Семенченко.

Как было им показано, поверхностная активность одного вещества по отношению к другому характеризуется разностью обобщенных моментов растворителя (m_0) и растворенного вещества (m_1), а именно, для $m_0 > m_1$ адсорбция $\Gamma > 0$, и мы имеем дело с поверхностно-активными веществами, тогда как при $m_0 < m_1$ $\Gamma < 0$, т. е. растворенное вещество оказывается поверхностно-инактивным.

Так как $m_{Hg} > m_{Na} > m_K$, то указанные металлы по отношению к ртути должны быть поверхностно-активными, причем калий должен быть более активным, чем натрий, что и подтверждается нашими экспериментами (рис. 6, 7).

Оказалось, что правило обобщенных моментов Семенченко выполняется в широком температурном интервале (рис. 6,7).

Из теории В. К. Семенченко следует далее, что предельная поверхностная активность всегда убывает с температурой, и что для одной и той же температуры предельная активность тем больше, чем больше разность обобщенных моментов растворителя и растворенного вещества [1]. Этот вывод теории также подтверждается опытом: предельная активность как для натрия, так и для калия убывает с увеличением температуры и наши вычисления показывают, что при 20° предельная поверхностная активность натрия в 3 раза больше его предельной активности при температуре, равной 350°, а для одной и той же температуры предельная активность калия во много раз больше предельной активности натрия.

В. К. Семенченко было показано [1], что экстремальное значение адсорбции $\Gamma_э$ зависит от температуры и от разности обобщенных моментов. Оно является максимумом для поверхностно-активных веществ и минимумом для веществ инактивных, причем повышение температуры в случае поверхностно-активных веществ уменьшает $\Gamma_э$.

Для проверки этого положения теории мы рассчитали адсорбцию натрия и калия в амальгамах, пользуясь уравнением Гиббса, и нашли, что экстремальные значения адсорбции натрия и калия в амальгамах оказываются максимальными, а повышение температуры уменьшает величину максимума адсорбции.

В соответствии с теорией оказывается и то, что $\Gamma_э$ калия больше, чем $\Gamma_э$ натрия, и смещено в сторону меньших концентраций; например, при 20° максимальная адсорбция калия в 2,3 раза больше, чем максимальная адсорбция натрия, причем значение концентрации, соответствующей $\Gamma_э$ калия, в 3,5 раза меньше, чем концентрация, соответствующая $\Gamma_э$ натрия.

Уравнение В. К. Семенченко для изотермы поверхностного натяжения, найденное им на основании общих молекулярных соображений, оказалось неприменимым к металлическим растворам, так как третий член этого уравнения, с формальной стороны определяющий поправку к уравнению Б. Шишковского, для металлических растворов был положительным, тогда как для них он должен быть отрицательным, чтобы правильно передавать ход экспериментальной изотермы поверхностного натяжения.

Выводы

1. При помощи разработанной автором конструкции прибора измерено поверхностное натяжение чистой ртути в интервале от 20 до 350° С и найдено, что в указанном интервале поверхностное натяжение ртути не является линейной функцией температуры.

2. Измерено поверхностное натяжение амальгам натрия и калия равных концентраций в интервале от 20 до 350° С.

3. Экспериментальные результаты сопоставлены с выводами молекулярной теории поверхностных явлений в растворах, разработанной К. Семенченко. В большинстве случаев выводы теории подтверждаются ними опытами.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
и
Академия Наук СССР
Институт общей и неорганической
химии

Поступила
9.XII.1950

ЛИТЕРАТУРА

В. К. Семенченко, Колл. журн., 9, 125, 1947.
Jager, Sitzungsber. d. k. Akad. Wiss. Abt. II a Wien, 101, 954, 1892.
А. М., Диденко, Диссертация, МГПИ им. В. П. Потемкина, Москва, 1945.
П. П. Пугачевич, В. А. Константинов, ДАН СССР, 57, 797, 1947.
M. Cantor, Ann. der Phys., 47, 399, 1892.
F. Schmidt, Ann. der Phys., 39, 1108, 1912.
Oppenheimer F. Z. anorg. u. allg. Chem., 171, 98, 1928.
L. Convers, Dissertation, Nancy, 1938.
Б. П. Беринг, Н. Л. Покровский, ЖФХ, 7, 509, 1936.
П. П. Пугачевич, Диссертация, МГУ, Москва, 1949.
E. Maey, Z. f. phys. Chem., 29, 119, 1899.
E. Vanstone, Trans. Farad. Soc., 7, 42, 1911.

К ТЕОРИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ. III.

ПРАВИЛО СЕМЕНЧЕНКО

М. И. Шахпаронов

§ 1. В первой статье этой серии [1] свойства растворов были рас смотрены в основном с формально термодинамической точки зрения Во второй статье [2] была кратко изложена статистическая теория рас творов и выведено уравнение растворимости, устанавливающее связ между растворимостью и свойствами частиц, составляющих раствор. В настоящей статье мы покажем, что это уравнение растворимости ве дет к высказанному В. К. Семенченко в 1938 г. правилу растворимост [3, 4]. Это правило было подтверждено В. К. Семенченко, нами [5, 6] и П. П. Пугачевичем [7] на большом экспериментальном материале, отно сящемся к самым различным растворам диэлектриков и сплавам ме таллов.

Предложенное нами уравнение растворимости имеет следующий вид

$$\ln n_1^{\text{нас}} = -\frac{\lambda_1 + \Delta\overline{H}_1}{RTT_\theta}(T_\theta - T) + \frac{\alpha}{kT}\left\{\left[(m_1 - m_2)^2 + 2m_1m_2(1-\delta) - \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2}{(r_1^0 + r_2^0)^n}(\eta - 1)\right]\frac{\partial\overline{X}}{\partial N_1}\left(\frac{n\rho}{r_1^0 + r_2^0} - 1\right) + \overline{X}\frac{\partial\omega}{\partial N_1}\right\}. \quad (1)$$

В частном случае, когда $\frac{\partial\omega}{\partial N_1} \approx 0$, $\alpha \approx 1$, это уравнение принимает боле простую форму:

$$n_1^{\text{нас}} = n_1^{\text{ид}} e^{-\tau\frac{n_2^2\beta}{RT}}, \quad (2)$$

где

$$\tau = \left[(m_1 - m_2)^2 + 2m_1m_2(1-\delta) - \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2}{(r_1^0 + r_1^0)^n}(\eta - 1)\right]; \quad (3)$$

$$\beta = \frac{ZN}{2}\left[1 + n_1^2\left(e^{-\frac{\omega}{kT}} - 1\right)\right]\left(1 - \frac{n\rho}{r_1^0 + r_2^0}\right). \quad (4)$$

Здесь $n_1^{\text{нас}}$ — молярная дробь компонента 1 в неидеальном бинарно растворе, насыщенном по отношению к этому компоненту при темпера туре T; $n_1^{\text{ид}}$ — молярная дробь компонента 1 в идеальном бинарном рас творе, насыщенном по отношению к этому компоненту при той ж температуре T; Z — координационное число или среднее число частиц окружающих каждую частицу 1 и 2. При выводе предполагалось, чт $Z_1 = Z_2$. Это число характеризует структуру раствора; N — число Аво гадро—Лошмидта; τ — коэффициент, характеризующий различие в полях час тиц растворителя и растворенного вещества и способность этих частиц к вза имодействию; β — положительный коэффициент, зависящий прежде всего о структуры раствора, менее резко β зависит от концентрации растворен

о вещества, от температуры и от ω; R — газовая постоянная; n, ρ, ε_1 $_2$ — положительные постоянные в уравнении для энергии взаимодей- ия частиц 1 и 2; ω — энергия образования пары частиц 2—2 в рас- ре; δ — положительный коэффициент, зависящий от размеров частиц 2: если радиусы частиц 1 и 2 не равны ($r_1^0 \neq r_2^0$), то $\delta < 1$, если же иусы частиц одинаковы ($r_1^0 = r_2^0$), то $\delta = 1$; η — положительный коэф- циент, характеризующий взаимодействие частиц растворителя и ра- оренного вещества. Если $\eta < 1$, то в растворе имеет место «эффективное алкивание» частиц 1 и 2; если $\eta > 1$, то в растворе имеет место эф- ктивное притяжение этих частиц. Большие значения η характеризуют мическое взаимодействие.

Обобщенные моменты выражаются следующим соотношением:

$$m_i = \frac{\varepsilon_i}{(2r_i)^{\frac{n}{2}}}, \tag{5}$$

и m_2 приближенно можно считать монотонными функциями диэлек- ических постоянных чистых жидких компонентов 1 и 2:

$$m_i = f(D_i) \qquad (i = 1,2). \tag{6}$$

ерейдем теперь к рассмотрению уравнения растворимости в его упро- енной, но зато более наглядной форме (2).

Из уравнения растворимости следует, что если $\tau = 0$, то раствори- ость равна растворимости в идеальном растворе $n_1^{\text{нас}} = n_1^{\text{ид}}$. Согласно), τ может быть равным нулю в двух случаях. Во-первых, если $_1 = m_2$, радиусы частиц равны ($\delta = 1$), и между частицами раствори- ля и растворенного вещества нет эффективного притяжения или от- лкивания ($\eta = 1$). В этом случае раствор является строго идеальным. о-вторых, если $m_1 \neq m_2$ и $\delta < 1$, то выполняется следующее соотноше- ие:

$$(m_1 - m_2)^2 + 2m_1m_2(1 - \delta) = \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2}{(r_1^0 + r_2^0)^n}(\eta - 1). \tag{7}$$

этом случае раствор является к в а з и - и д е а л ь н ы м.

Если $\tau > 0$, то $n_1^{\text{нас}} < n_1^{\text{ид}}$. Если $m_1 = m_2$ и $\eta = 1$, но размеры частиц астворителя и растворенного вещества неодинаковы ($\delta < 1$), то $\tau > 0$. ледовательно, неравенство в размерах частиц компонентов 1 и 2 меньшает растворимость по сравнению с растворимостью в идеальном астворе. Если $\eta < 1$, т. е. имеет место эффективное отталкивание ежду частицами 1 и 2, то согласно (3) $\tau > 0$ и, следовательно, $n_1^{\text{нас}} < n_1^{\text{ид}}$. Очевидно, что $n_1^{\text{нас}} < n_1^{\text{ид}}$, если $m_1 \neq m_2$ при $\eta = 1$, а также в том случае, когда $\eta > 1$, но выполняется следующее неравенство:

$$(m_1 - m_2)^2 + 2m_1m_2(1 - \delta) > \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2}{(r_1^0 + r_2^0)^n}(\eta - 1). \tag{8}$$

Если $\tau < 0$, то $n_1^{\text{нас}} > n_1^{\text{ид}}$. Это имеет место при выполнении следующего неравенства:

$$(m_1 - m_2)^2 + 2m_1m_2(1 - \delta) < \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2}{(r_1^0 + r_2^0)^n}(\eta - 1). \tag{9}$$

Очевидно, что обязательным условием для выполнения этого неравен- ства должно быть $\eta > 1$. Иначе говоря, в растворе между частицами 1 и 2 должно быть эффективное притяжение или химическое взаимо-

действие. При больших значениях η (химическое взаимодействие) неравенство (9) может выполняться даже тогда, когда $(m_1 - m_2)$ имеет значительную величину. Но в общем следует ожидать, что это неравенство чаще всего выполняется в тех растворах, где разность обобщенных моментов не велика и размеры частиц растворителя и растворенного вещества близки друг к другу.

Таким образом мы приходим к следующим выводам:

1. При уменьшении разности, обобщенных моментов растворителя и растворенного вещества растворимость растет, приближаясь к идеальной.

2. Различие в размерах частиц растворителя и растворенного вещества вызывает уменьшение растворимости.

3. Эффективное отталкивание между частицами растворителя и растворенного вещества, как и следовало ожидать, ведет к уменьшению растворимости. Эффективное притяжение или химическое взаимодействие повышает растворимость.

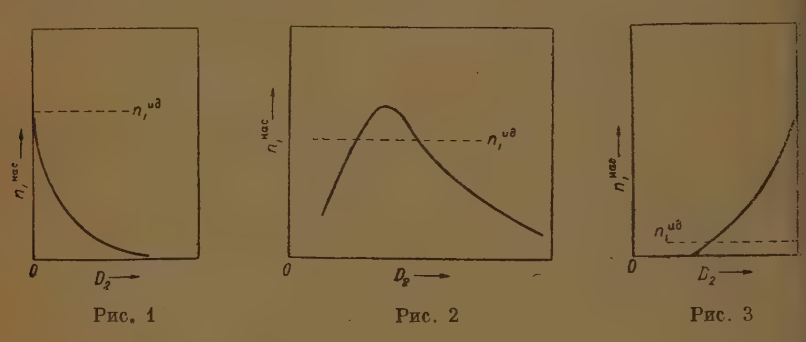


Рис. 1 Рис. 2 Рис. 3

К этим трем положениям можно добавить еще два.

4. Если координационное число Z у частиц растворителя и растворенного вещества приблизительно одинаково не зависит от состава раствора и $\frac{\partial \omega}{\partial N_1} \approx 0$, то растворимость компонента 1 в компоненте 2 и компонента 2 в компоненте 1 является приблизительно одинаковой.

5. Если два раствора одного и того же компонента 1 в различных растворителях 2 и 3 характеризуются тем, что разности обобщенных моментов $(m_1 - m_2)$ и $(m_1 - m_3)$ различны по знаку, но приблизительно одинаковы по абсолютной величине, то в случае, когда размеры частиц обоих растворителей 2 и 3 близки и отсутствует сильное эффективное притяжение ($\eta \approx 1$), растворимость компонента 1 в 2 и 3 будет приблизительно одинаковой (соответственные растворы) [8].

§ 2. Из сказанного в § 1 следует, что если растворимость компонента 1 при некоторой температуре T представить графически как функцию обобщенного момента компонента 2, то эта зависимость в общем случае должна представлять собой кривую, проходящую через максимум в районе $m_1 \approx m_2$. Если, согласно (6), на оси абсцисс отложить вместо m_2 диэлектрическую постоянную чистого жидкого вещества 2, то зависимость $n_1^{нас}$ от D_2 будет иметь следующий вид (рис. 2). Нетрудно видеть, что этот график воспроизводит правило растворимости, высказанное впервые В. К. Семенченко, согласно которому при постепенном усилении молекулярного силового поля компонента 2 растворимость будет сначала повышаться, достигнет максимума, а затем пойдет на снижение [4]. В дальнейшем это правило мы предлагаем называть по имени его автора правилом Семенченко, а изображенную на рис. 2 зависимость $n_1^{нас}$ от D_2 — кривой Семенченко.

Следует подчеркнуть, что правило В. К. Семенченко не является строго личественной закономерностью. В тех случаях, когда растворитель разует твердый раствор, содержащий большое количество растворенго вещества, а также в тех случаях, когда между растворителем и створенным веществом имеет место химическое взаимодействие, расоримость резко возрастает. То, что такие отклонения должны иметь сто, следует из теории и подтверждается на опыте [5]. Заметим так-, что при равенстве молекулярных полей полное смешение наступает лько выше точки плавления обоих компонентов. Ниже точки плавлеия, как было показано нами, равенство молекулярных полей ведет к створимости, совпадающей с идеальной.

Прямая линия, пересекающая кривую Семенченко на рис. 1, соответствует идеальной растворимости компонента 1 при данной температуре. Для всех растворов, лежащих ниже этой прямой, выполняется равенство (8), а для растворов, лежащих выше этой прямой, выполняется неравенство (9). Если прямая, соответствующая $n_1^{\text{ид}}$, проходит ыше кривой Семенченко, то это означает, что во всех рассматриваемых астворах отсутствует химическое взаимодействие или значительное эфективное притяжение.

Наряду с общим случаем, выраженным на рис. 2, можно выделить за частных случая.

Если частицы компонента 1 обладают очень небольшим обобщенным оментом и для всех компонентов 2 имеет место неравенство $m_2 > m_1$, в этом случае реализуется только правая ветвь кривой Семенченко рис. 1). Если частицы компонента 1 обладают большим обобщенным оментом, причем для всех компонентов 2 имеет место $m_2 < m_1$, то в этом учае реализуется только левая ветвь кривой Семенченко (рис. 3).

Нетрудно показать, что существует тесная связь между положением аствора на кривой Семенченко и термодинамическими свойствами этого аствора. Действительно, в принятых здесь обозначениях коэффициент ктивности компонента 1, отнесенный к чистому компоненту 1 как к тандартному состоянию, выражается следующим образом:

$$f_{a_1} = e^{\tau \frac{n_2^2 \beta}{RT}}. \tag{10}$$

Пользуясь уравнением Гиббса — Дюгема и приближенно считая β не зависящим от концентрации, получаем для коэффициента активности компонента 2 следующее выражение:

$$f_{a_2} = e^{-\frac{\tau\beta n_2}{RT}(2-n_2)} = f_{a_1} e^{-\tau \frac{2\beta}{RT} n_2}. \tag{11}$$

Для растворов, находящихся выше линии $n_1 = n_1^{\text{ид}}$ (на рис. 2), $\tau < 0$ и, ледовательно, $f_{a_1} < 1$; $f_{a_2} > 1$. Согласно принятой в литературе терминоогии такие растворы характеризуются отрицательными отклонениями т идеальности. Растворы, находящиеся ниже линии $n_1 = n_1^{\text{ид}}$, характеризуются положительными отклонениями от идеальности. В этом случае $\tau > 0$, $f_{a_1} > 1$ и $f_{a_2} < 1$.

Если линия $n_1 = n_1^{\text{ид}}$ проходит выше кривой Семенченко, то все астворы характеризуются положительными отклонениями от идеальности. Чем больше удален раствор от линии $n_1 = n_1^{\text{ид}}$, тем больше положительные или отрицательные отклонения термодинамических свойств этого раствора от идеальности. Таким образом правило Семенченко в сочетании с данными о идеальной растворимости позволяет по растворимости судить о других термодинамических свойствах растворов,

а также делать выводы о характере взаимодействий между частицами растворителя и растворенного вещества.

Ранее [5, 6] нами были рассчитаны кривые Семенченко для ряда растворов органических и неорганических веществ. При рассмотрении этих кривых обращают на себя внимание следующие особенности.

1. Для многих веществ кривая Семенченко не является симметричной. Правая ветвь спускается к оси абсцисс значительно менее круто, чем левая ветвь (рис. 2). Такой вид кривой наблюдается, например, для растворов C_6H_5COOH в различных растворителях, растворов резорцина, пирокатехина, галловой кислоты и т. д.

2. При переходе от неполярных веществ (фосфор, иод, сера и т. д.) к полярным (кислоты, соли и т. д.) кривая Семенченко, как правило, все более и более поднимается над линией, соответствующей идеальной растворимости. Если для неполярных веществ кривая Семенченко всегда (или почти всегда) лежит ниже линии идеальной растворимости, то для веществ, обладающих средней полярностью, эта кривая рассекается линией идеальной растворимости приблизительно в средней части, и, наконец, для веществ, обладающих очень большими дипольными моментами, и для веществ, диссоциирующих на ионы, линия, соответствующая идеальной растворимости, проходит в нижней части кривой Семенченко, вблизи от оси абсцисс. Эта закономерность схематически изображена на рис. 1, 2 и 3. Рис. 1 соответствует первому случаю, рис. 2 — второму случаю и рис. 3 — третьему случаю.

Отсюда следует, что растворы неполярных веществ всегда или почти всегда характеризуются положительными отклонениями от идеальности. В том, что это действительно имеет место, легко убедиться, обратившись к имеющимся в литературе многочисленным данным по растворимости и упругости пара таких веществ [8, 9]. Растворы веществ средней полярности, как правило, характеризуются отрицательными отклонениями от идеальности, если оба компонента раствора обладают близкими обобщенными моментами или диэлектрическими постоянными. По мере увеличения полярности вещества область отрицательных отклонений от идеальности в общем растет, становясь наибольшей в растворах электролитов в неэлектролитах. Причина этой закономерности, так же как и указанной выше несимметричности кривой Семенченко, для многих веществ заключается, повидимому, в том, что с ростом полярности веществ растет коэффициент η, характеризующий эффективное притяжение между разнородными частицами.

§ 3. Если для компонентов 1 и 2 в жидком состоянии известны значения диэлектрической постоянной D_1 и D_2, то, сравнивая эти значения, можно делать ориентировочные предположения о термодинамических свойствах растворов, не обращаясь к растворимости. Согласно вышесказанному можно предполагать, что вещества, обладающие близкими по величине диэлектрическими постоянными, когда эти диэлектрические постоянные малы, будут давать растворы, характеризующиеся небольшими положительными отклонениями от идеальности. Если же диэлектрические постоянные велики (полярные компоненты), то, как правило, в этом случае следует ожидать отрицательных отклонений от идеальности.

В тех случаях, когда D_1 и D_2 сильно отличаются друг от друга, следует ожидать положительных отклонений от идеальности, в особенности если одно из веществ является неполярным. Проиллюстрируем сказанное на растворах различных веществ в бензоле и растворах в воде. На рис. 4 изображена зависимость коэффициента активности от концентрации для CCl_4, CS_2, $C_2H_4Br_2$ паракрезола и паранитрофенола в растворах этих веществ в бензоле. Кривые рассчитаны нами по данным Бюри и Дженкинса [10]. Растворы CCl_4 в бензоле являются идеальными, по мере роста полярности веществ, растворенных в бензоле (не-

лярном веществе), отрицательные отклонения от идеальности растут. качестве меры отклонения от идеальности можно принять величину Δ:

$$\Delta = \lim_{n_2 \to 0} \frac{\partial f_{a_2}}{\partial n_2}. \tag{12}$$

ля сравнительной оценки обобщенного момента можно воспользоваться ряду с диэлектрической постоянной также и отношением μ / v, где — дипольный момент, а v — эффективный объем молекулы. В табл. 1 иведены цифровые данные, показывающие последовательный рост ложительных отклонений от идеальности по мере роста разности обобенных моментов бензола и растворенного вещества.

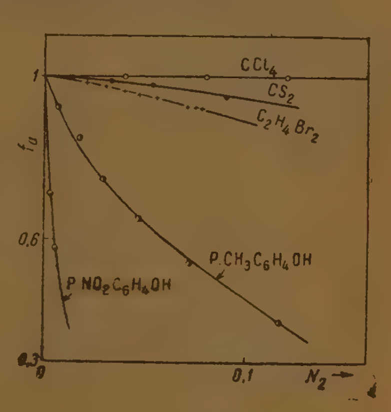


Рис. 4. Зависимость от концентрации коэффициента активности веществ, растворенных в бензоле

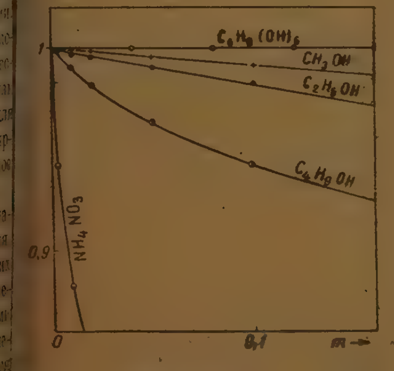


Рис. 5. Зависимость от концентрации коэффициента активности веществ, растворенных в воде

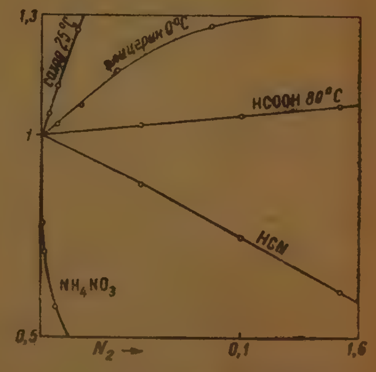


Рис. 6. Зависимость коэффициента активности сахара, глицерина и других веществ от концентрации в водных растворах

На рис. 5 и 6 изображена зависимость коэффициента активности от концентрации для C_4H_9OH, C_2H_5OH, CH_3OH, $C_6H_8(OH)_6$, сахара, глицерина, муравьиной кислоты, HCN и NH_4NO_3 в растворах этих веществ в воде [9]. Как и следует ожидать, растворы сахара, глицерина и HCOOH характеризуются отрицательными отклонениями от идеальности. Растворы веществ, обладающих очень малыми диэлектрическими постоянными, так же как и растворы веществ, обладающих очень большими диэлектрическими постоянными, и растворы электролитов характеризуются положительными отклонениями от идеальности. Табл. 2

также подтверждает сказанное. Однако во многих случаях, при современном уровне знаний, мы лишены возможности дать какую-либо количественную оценку обобщенному моменту частиц интересующего нас вещества. В этих случаях на помощь приходит правило Семенченко. Получив из данных по растворимости кривую Семенченко для данного вещества при заданной температуре T и, исходя из данных о теплоте плавления, вычислив идеальную растворимость, можно сделать ряд заключений как о термодинамических свойствах различных растворов этого вещества, так и о характере межмолекулярных взаимодействий в этих растворах.

Рассмотрим в качестве иллюстрации растворы в метанитробензойной кислоте и растворы в пирокатехине. Эти вещества, как большинство других, подчиняются правилу Семенченко. Кривые Семенченко для метанитробензойной кислоты при 30°С и для пирокатехина при температуре 40° С изображены на рис. 7 и 8. По оси абсцисс отложены диэлектрические постоянные веществ, растворяющихся в метанитробензойной кислоте или в пирокатехине, а по оси ординат — концентрация пирокатехина или метанитробензойной кислоты в молярных дробях при которой начинается их кристаллизация [11, 12].

Таблица 1

Растворы в бензоле

Растворенное вещество	m_2^*	D_2	Δ
C_6H_6	0	2,24	—
CCl_4	0	2,25	0
CS_2	0	2,61	0,1
$C_2H_4Br_2$	0,12	4,86	0,6
p-$CH_3C_6H_4OH$	0,15	—	10
p-$NO_2C_6H_4OH$	0,46	—	∞

Таблица 2

Растворы в воде

Растворенное вещество	m_2^*	D_2	Δ
H_2O	1	81	—
C_4H_9OH	0,18	19,2	—1,1
C_2H_5OH	0,29	25,8	—0,2
CH_3OH	0,42	31,2	—0,08
Маннит	—	—	0
HCOOH при 80 °С	0,56	50	0,5
Глицерин	—	56,2	4,8
Сахар	—	—	15
HCN	0,73	95	—2,5
NH_4NO_3	—	—	— ∞

* Обобщенный момент воды условно принят равным единице.

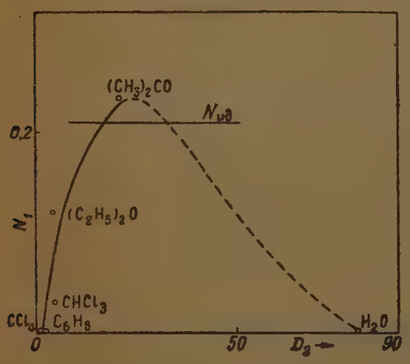


Рис. 7. Зависимость растворимости метанитробензойной кислоты от диэлектрической постоянной растворителя при 30°С

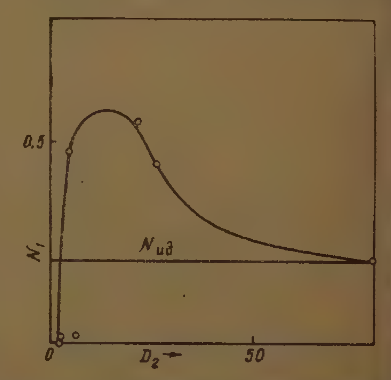


Рис. 8. Зависимость растворимости пирокатехина от диэлектрической постоянной растворителя при 40°С

Из положения линии, соответствующей идеальной растворимости $n_1^{ид}$, едует, что растворы ацетона в метанитробензойной кислоте и эфира, етона и этилового спирта в пирокатехине должны характеризоваться рицательными отклонениями идеальности. Коэффициент активности створенного вещества во всех этих случаях должен быть больше единцы, а коэффициент активности растворителя — меньше единицы. 1 основании сказанного выше можно ожидать, что отрицательные клонения от идеальности для створа ацетона в метанитробензойной кислоте не являются резими. Далее следует ожидать, о отрицательные отклонения от цеальности для растворов ацеона в пирокатехине больше, чем ля растворов эфира. Можно пред олагать, что раствор воды в ірокатехине является идеальным ернее, псевдоидеальным, [8]) ш же очень близок к идеальости. Следует ожидать, что расюры эфира, хлороформа, бенла, четыреххлористого углерода воды в метанитробензойной кисте и растворы хлороформа, бенла и четыреххлористого углеода в пирокатехине характериются положительными отклоненями от идеальности (коэффициіт активности растворенного веества меньше единицы). При ом можно заранее предполагать, что наиболее резкие положительные тклонения от идеальности будут иметь место в растворах воды, бензола четыреххлористого углерода в метанитробензойной кислоте и в расворах четыреххлористого углерода и бензола в пирокатехине.

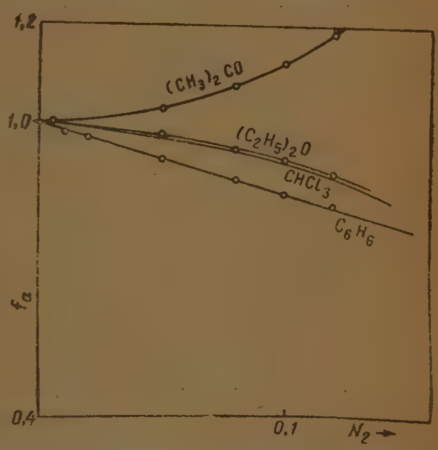


Рис. 9. Зависимость коэффициента активности ацетона, эфира и других веществ в их растворах в метанитробензойной кислоте

Таблица 3

Растворы в метанитробензойной кислоте при 30 °С

Растворенное вещество	m_2	D_2	Δ
Cl_4	0,14	2,25	—
$_6H_6$	0,80	2,24	—1,4
HCl_3	3,7	5,14	—0,2
$_2H_5)_2O$	14,7	4,4	—0,2
$H_3)_2CO$	23,4	21,5	0
деальный раствор . .	21,5	—	—

Таблица 4

Растворы в пирокатехине

Растворенное вещество	m_2	D_2	Δ
CCl_4	0,14	2,25	0?
C_6H_6	0,80	2,24	—10
$(C_2H_5)_2O$ . .	14,7	4,4	0,0
$(CH_3)_2CO$.	23,4	21,5	+7,5
H_2O	1,0	80	0

На рис. 9 изображена зависимость от концентрации коэффициента ктивности ацетона, эфира, хлороформа и бензола в растворах этих еществ в метанитробензойной кислоте. На рис. 10, 11, 12, 13 и 14 оказаны концентрационные кривые для коэффициентов активности астворителя и растворенного вещества в растворах ацетона, эфира, етыреххлористого углерода, бензола и воды в пирокатехине. Значения оэффициента активности вычислены на основании интерполяции данных Коллетта, Лаззеля и Волкера [11, 12] по понижению температуры

плавления метанитробензойной кислоты и пирокатехина при прибавлении указанных выше веществ. Вычисленные таким путем значения не являются вполне точными. Они имеют приближенный, полуколичественный характер. Тем не менее эти значения дают вполне ясное представление об имеющей место зависимости коэффициента активности от концентрации и, как это видно из рис. 9—14 и табл. 3 и 4, вполне подтверждают высказанные выше предположения.

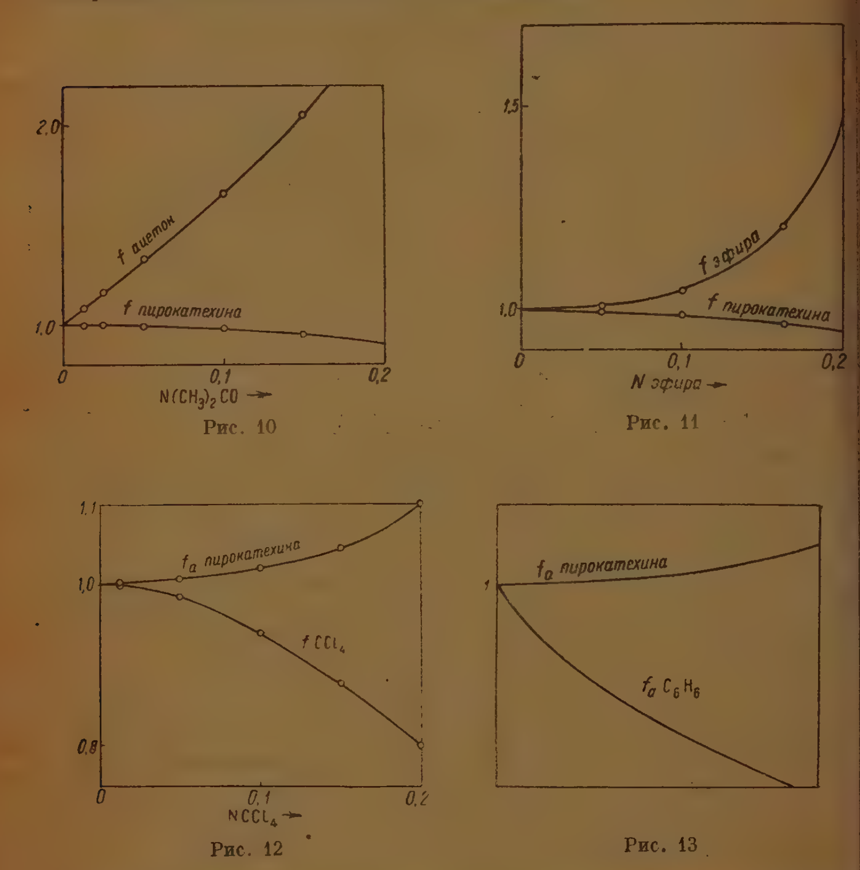


Рис. 10

Рис. 11

Рис. 12

Рис. 13

Данные Коллетта, Лаззеля и Волкера [11, 12] показывают, что раство-ры воды, бензола и четыреххлористого углерода в метанитробензойно[й] кислоте и растворы четыреххлористого углерода и бензола в пирокате-хине обнаруживают стремление к расслаиванию. Это также вполн[е] согласуется с высказанным выше предположением о том, что в указан-ных растворах имеют место максимальные положительные отклонени[я] от идеальности.

В этой статье мы не будем рассматривать вопрос о зависимости рас-творимости от температуры и давления. Укажем только, что согласн[о] уравнению растворимости при возрастании температуры растворимост[ь] приближается к идеальной не только вследствие роста знаменателя в по-казателе степени, но и вследствие уменьшения числителя, связанног[о] с уменьшением обобщенных моментов.

Автор выражает благодарность М. Е. Мартыновой, выполнившей ря[д] расчетов.

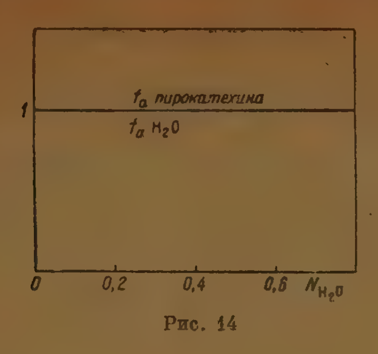


Рис. 14

Выводы

1. Рассмотрено выведенное ранее [2] уравнение растворимости и выяснена связь между растворимостью и свойствами частиц, составляющих раствор.

2. Выведено правило Семенченко, устанавливающее связь между растворимостью и диэлектрической постоянной растворителя. Установлена связь между растворимостью и коэффициентами активности компонентов, составляющих раствор. Показано, что правило Семенченко в сочетании с данными о идеальной растворимости позволяет судить о других термодинамических свойствах растворов, а также делать выводы о характере взаимодействий между частицами растворителя и растворенного вещества. Если известны диэлектрические постоянные чистых компонентов раствора в жидком состоянии, то о термодинамических свойствах раствора можно ориентировочно судить не прибегая к данным по растворимости.

Установлено, что при переходе от неполярных веществ к полярным растет область отрицательных отклонений от идеальности, что связано с ростом эффективного притяжения между частицами растворителя и растворенного вещества. Выводы из теории подтверждаются на опыте.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
18.XII.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 25, 231, 1951.
2. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 25, 1103, 1951.
3. В. К. Семенченко, 2 лекции по теории растворов, Изв. Ин-т им. Н. Д. Зелинского, 1938.
4. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, 1941, XXII.
5. В. К. Семенченко и М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 22, 243, 1948.
6. В. К. Семенченко и М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 22, 1256, 1948.
7. В. К. Семенченко и П. П. Пугачевич, Журн. физ. химии, 22, 495, 1948.
8. Д. Гильденбранд, Растворимость неэлектролитов, Москва, ГОНТИ, 1938.
9. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen.
10. C. Büry a. F. Jenkins, Journ. of Chem. Soc., 688, 1934.
11. C. R. Collett, C. L. Lazzell, Journ. Phys. Chem., 34, 1838, 1930.
12. W. H. Walker, C. R. Collett, C. L. Lazzell, Journ. Phys. Chem., 35, 3259, 1931

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕДИ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

С. В. Горбачев и А. В. Измайлов

О характере катодной поляризации при осаждении меди из растворо[в] комплексных солей в литературе имеются противоречивые мнения. Так Леблан и Шик [1] при изучении поляризации при электролизе комплекс[с]ных ионов типа цианистых соединений меди и цинка делают вывод, чт[о] скорость процесса определяется замедленностью выделения ионов ме[]талла из комплекса, т. е. наблюдается химическая поляризация. Фольме[р] [2] считает, что поляризация, наблюдаемая при осаждении из цианисты[х] растворов, является в основном химической. Она обусловлена тем, чт[о] для разложения комплекса требуется бóльшая энергия активации, че[м] величина энергии активации, необходимая для образования и рост[а] кристалла. Наличие химической поляризации констатировалось Э. С. Сар[]кисовым [3], А. И. Левиным и О. А. Есиным [4] при осаждении меди и[з] ее сульфатов (Cu^{++}) из раствора в формамиде в присутствии муравьино[й] кислоты и в некоторых других случаях.

Напротив, Глесстон [5] при изучении процесса разряда ионов меди[,] кадмия, серебра и ртути из растворов комплексных цианидов пришел [к] выводу, что здесь имеет место лишь концентрационная поляризация[.] О. А. Есин и Е. Б. Алфимова [6] при исследовании поляризации катода [в] цинковых и медных цианистых растворах нашли, что наблюдаемая поля[]ризация является только концентрационной. А. И. Левин [7] считает, чт[о] в цианистых растворах процесс разряда ионов происходит аналогично про[]цессу в растворах простых солей. По его мнению, поляризация, наблю[]даемая в случае комплексных соединений, носит чисто концентрационны[й] характер. В дальнейших работах А. И. Левина [8—10] установлено что [в] растворах пирофосфорнокислых, щавелевокислых, роданистых и аммиач[]ных комплексных солей меди на ртутном катоде, а также в раствора[х] аммиачных, роданистых, иодистых и тиосульфатных комплексных соле[й] серебра на серебряном катоде имеется только концентрационная поляри[]зация. Ердей-Груц [11] считает, что поляризация при осаждении ме[]талла из комплексных растворов может быть различной.

Наличие противоречивых мнений в литературе по вопросу катодно[й] поляризации при выделении меди из комплексных растворов можно объяс[]нить сложностью самого процесса и трудностью подобрать правильну[ю] и надежную методику исследования.

Таким образом, вопрос о характере катодной поляризации при осажде[]нии меди из комплексных растворов до настоящего времени не може[т] считаться достаточно выясненным. Учитывая важную роль, котору[ю] играют комплексные электролиты в гальванотехнике для получени[я] равномерного, плотного мелкозернистого и беспористого осадка меди[,] следует признать, что этот вопрос имеет большое теоретическое и прак[]тическое значение.

Целью настоящего исследования явилось изучение характера катодно[й] поляризации при осаждении меди из комплексных соединений. В работ[е] исследован ряд органических соединений и неорганических веществ, даю[]щих с ионами меди комплексные соединения различного характера[:] а) серная кислота, б) оксалат натрия, в) многоосновные кислоты —

нокаменная кислота, г) этаноламины (моноэтаноламин, диэтанол-ин и триэтаноламин), д) пиридин, е) многозначные спирты (двухатомный ирт—этиленгликоль, трехатомный спирт—глицерин и четырехатомный ирт — пентаэритрит), ж) пирофосфорнокислый натрий, з) аммиак.

Экспериментальная часть

Для выяснения типа катодной поляризации при осаждении меди из астворов комплексных электролитов нами выбран метод температурного лияния на скорость электролиза, предложенный С. В. Горбачевым [12] проверенный его сотрудниками — Е. П. Старостенко и Н. П. Жуком 2, 16] при изучении ряда электрохимических реакций.

Влияние температуры на скорость электролиза определялось прямым методом ятия поляризационных кривых. В качестве электролитической ячейки употреблялся -образный сосуд с дополнительным коленом для электрода сравнения. Диаметр -образного сосуда, а также диаметр трубки дополнительного колена равнялся 18 мм. иаметр соединительного капилляра U-образного сосуда с коленом равнялся 3 мм. бъем электролита, подвергавшегося исследованию, равнялся 75 см³. Электролиз роводился с применением медных электродов. В качестве катода и электрода сравне-ия применялась медная эмалированная проволока диаметром 0,38 мм. Рабочая оверхность проволоки, равная 1 см², подвергалась следующей предварительной бработке: очистке от эмали обжигом, электрохимической полировке в фосфорной ислоте удельного веса 1,40, а затем на промытую поверхность наносился тонкий, лотный, ровный, блестящий осадок меди из пирофосфорного электролита состава:

$$Na_4P_2O_7 — 0{,}5\ m;\ CuSO_4 — 0{,}1\ m;$$

$$D_k = 1\ А/дм^2;\ t = 30°\,C;\ \tau = 7\ мин.$$

де m обозначает моляльность.

Такая предварительная подготовка электродов давала возможность иметь оди-аковую структуру покрытия меди как на катодной поверхности, так и на поверхности лектрода сравнения. Это приводило к одинаковому потенциалу равновесия этих элек-родов в одном и том же электролите.

Изучаемый электрод (катод) и электрод сравнения изготовлялись в виде плоской пирали, диаметром наружного витка приблизительно равным диаметру U-образного осуда. Плоская спираль катода помещалась в колено на 2—3 мм ниже капилляра, ве-ущего к электроду сравнения. Такое расположение катода устраняет возможность опадания линий тока в пространство, в котором находится электрод сравнения. Применение в качестве электрода плоской спирали давало возможность получить динаковую плотность тока по всей поверхности электрода. Токоподводящая асть проволоки катода не участвовала в электролизе, что достигалось помещением е в стеклянную трубку. Плотность тока во всех случаях определялась как отношение илы тока к поверхности катода, так как имеется основание считать, что истинная по-ерхность хорошо отполированной металлической поверхности мало отличается от ка-кущейся. Для того чтобы катодная поверхность не сильно изменялась в течение электролиза, промежутки между замерами были приняты в 30 сек., и весь электролиз длился 7—10 мин. Учитывая то обстоятельство, что осаждение металла на катоде шло из комплексных электролитов, дающих мелкокристаллические плотные осадки, изме-нение поверхности катода в течение короткого промежутка времени электролиза не было значительным и не могло сильно сказываться на результатах опыта. В качестве анода применялась пластинка из электролитической меди размером 10×2×20 мм с общей поверхностью S = 5,2 см². Во избежание попадания в электролит шлама, обра-зующегося при растворении анода, анодное пространство было отделено от катодного стеклянным фильтром. Измерение потенциала поляризованного катода проводилось по медному электроду сравнения, помещенному в тот же самый электролит в дополни-тельное колено U-образной трубки. Электрод сравнения находился при тех же самых температурных условиях, что и катод. Данный электрод сравнения для всех растворов и при всех температурах давал непосредственно величину поляризации медного катода. Простейшим критерием обратимости медного электрода сравнения являлось постоян-ство во времени и воспроизводимость значений его потенциала. Постоянство во времени и воспроизводимость потенциала применявшегося медного электрода сравнения прове-рялись по насыщенному каломельному электроду при постоянной температуре, а его воспроизводимость—после замеров при высоких температурах. Результаты проверки были удовлетворительными. Для проведения опытов электролитическая ячейка напол-нялась исследуемым раствором и помещалась в водяной термостат. Водяной термостат

имел электрический обогреватель, мешалку и терморегулятор с электрическим реле. Температура в термостате изменялась в пределах 20—80° и поддерживалась с точностью до ±0,2°. Поляризующее напряжение накладывалось на электроды при помощи движковых реостатов. Измерение катодного потенциала проводилось компенсационным методом при помощи потенциометра «МОСКИП» типа «П-4». Момент компенсации отмечался по стрелочному нуль-гальванометру чувствительностью $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ А. Замеры производились по достижении стационарного состояния, которое наступает сравнительно быстро — до 30 сек.

Измерение силы тока производилось микроамперметром (калиброванным чувствительным гальванометром) отечественного производства марки МА 750/5, снабженным шунтирующим реостатом.

При приготовлении исследуемых растворов особое внимание было обращено на чистоту исходных реактивов. Соли брались химически чистыми и подвергались многократной перекристаллизации. Органические вещества подвергались перегонке под вакуумом.

Результаты измерений

На рис. 1—6 приведены примеры кривых влияния температуры на поляризацию медного катода в различных электролитах.

а) Для электролита, содержащего одну сернокислую медь, поляризация незначительная и резко уменьшается с ростом температуры и концентрации ионов меди. При добавке серной кислоты поляризация становится несколько выше. С ростом температуры поляризация резко уменьшается.

б) Для электролита, состоящего из сернокислой меди с добавкой оксалата натрия, наблюдается значительное увеличение поляризации. Наличие перегибов на кривых указывает на протекание различных процессов. Первый процесс, протекающий до предельных плотностей тока, характеризует выделение меди. Поляризация на первом участке кривой $\Delta E/I$ может быть обусловлена или малой скоростью диффузии ионов Cu^{++} или замедленной диссоциацией комплексных ионов типа

$$Cu\,(C_2O_4)_2^{--} \rightleftarrows Cu^{++} + 2\,(C_2O_4)^{--}.$$

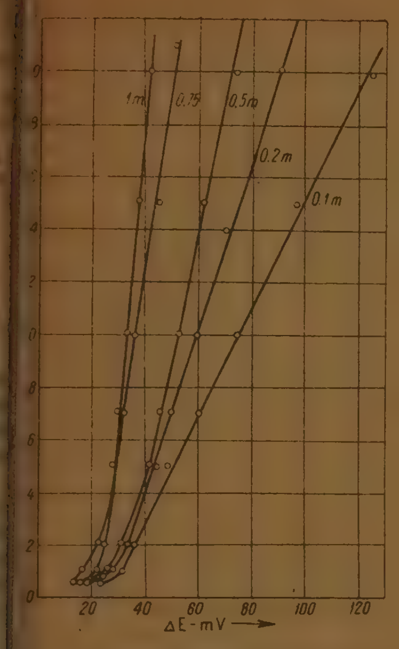
Второй участок кривой, при плотности тока выше предельной, характеризует совместный разряд водорода и меди и связан со значительной поляризацией.

Третий участок кривой, круто поднимающийся вверх, характеризует преимущественное выделение водорода.

в) Для электролита, состоящего из сернокислой меди с добавкой виннокаменной кислоты в присутствии щелочи, наблюдается значительное увеличение поляризации. С увеличением температуры поляризация уменьшается. Как известно из литературы [13], виннокаменная кислота в щелочной среде (KOH) образует комплекс. Значительная поляризация, повидимому, обуславливается или замедленной диссоциацией комплекса, или малой скоростью диффузии ионов меди.

г) Для электролитов, состоящих из сернокислой меди с добавками этаноламинов, наблюдается значительная поляризация (рис. 7—9). Этаноламины можно рассматривать как производные аммиака, в котором один или несколько атомов водорода замещены на этанольную группу. При добавлении этаноламинов к раствору сульфата меди образуется светлоголубой осадок, который растворяется в избытке этаноламинов с образованием прозрачного темноголубого раствора. Все они дают с $CuSO_4$ комплексные соединения [14] типа:

$$\left[\begin{matrix}(C_2H_4OH)\,H_2N \searrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad Cu \\ (C_2H_4OH)\,H_2N \nearrow\end{matrix}\right]^{++} \cdot SO_4^{--}.$$



[Ри]с. 1. Влияние концентрации $CuSO_4$ на поляризацию при $t = 20°C$

Рис. 2. Влияние температуры на поляризацию в электролите, содержащем $0,1m$ $CuSO_4$

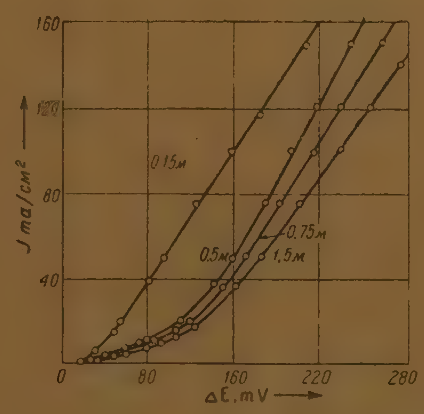


Рис. 3. Влияние концентрации H_2SO_4 на поляризацию в растворе $0,75\,m$ $CuSO_4$ при $t = 20°C$

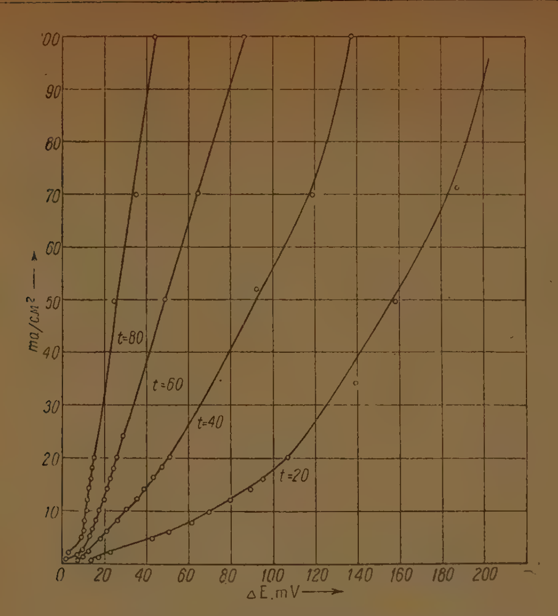


Рис. 4. Влияние температуры на поляризацию в электролите, содержащем 0,75 m $CuSO_4$ + 0,5 m H_2SO_4

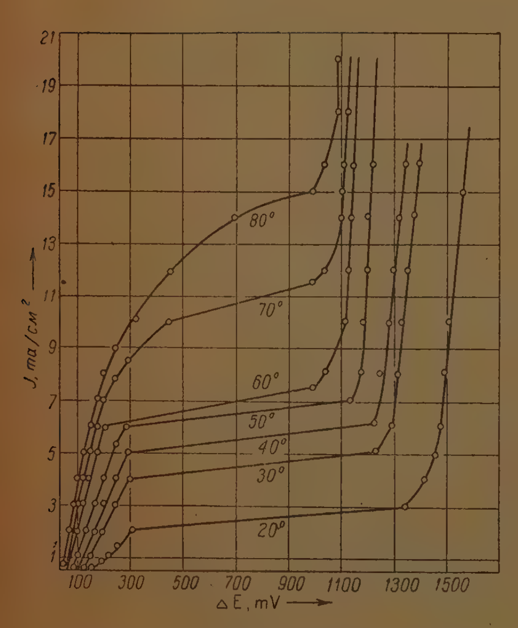


Рис. 5. Влияние температуры на поляризацию медного катода в растворе 0,02 m $CuSO_4$ + 0,1 m $Na_2C_2O_4$

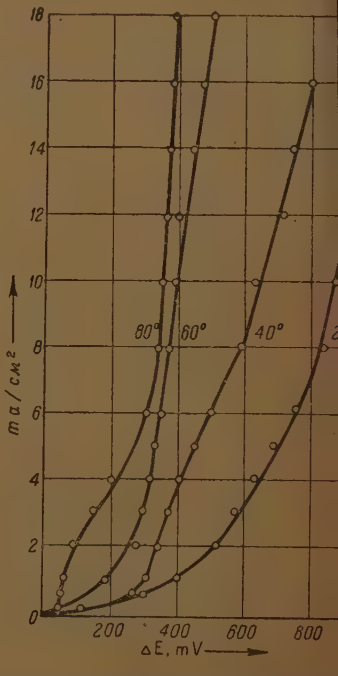


Рис. 6. Влияние температуры на поляризацию медного катода в растворе 0,1 m $CuSO_4$ + 0,25 m виннокаменной кислоты + 0,25 m KOH

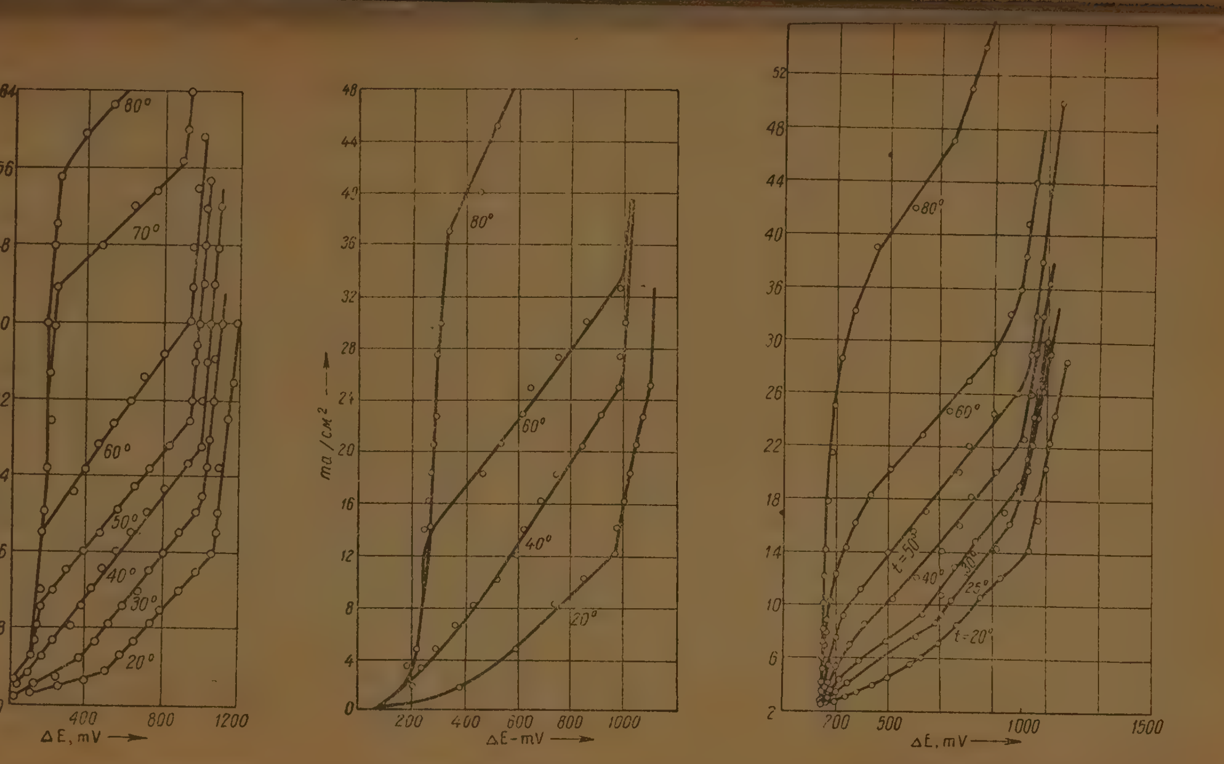


Рис. 7. Влияние температуры на поляризацию медного катода в растворе 0,1 *m* $CuSO_4$ + 1 *m* моноэтаноламина

Рис. 8. Влияние температуры на поляризацию медного катода в растворе 0,1 *m* $CuSO_4$ + 1 *m* диэтаноламина

Рис. 9. Влияние температуры на поляризацию медного катода в растворе 0,1 *m* $CuSO_4$ + 1 *m* триэтаноламина

Значительная поляризация обуславливается или замедленной диссоциацией комплекса, или малой скоростью диффузии ионов меди. С увеличением температуры поляризация значительно уменьшается.

д) При добавке пиридина к раствору сернокислой меди наблюдается значительная поляризация. Пиридин с раствором сернокислой меди образует ряд комплексных соединений типа [15]:

$$[Cu4Py]^{++} \cdot SO_4^{--} \text{ и } [Cu6Py]^{++} \cdot SO_4^{--}.$$

Значительная поляризация обуславливается или замедленной диссоциацией комплекса, или замедленной скоростью диффузии. С повышением температуры поляризация значительно снижается. Выпад точек на кривой поляризации можно объяснить тем, что пиридин, как и аммиак, дает с медью различные комплексы. Повидимому, при повышенных температурах непрочные комплексы распадаются, и константа диссоциации изменяется.

е) При добавлении двухзначного спирта — этиленгликоля, трехзначного спирта — глицерина и четырехзначного спирта — пентаэритрита к раствору сернокислой меди наблюдается значительная поляризация порядка 800—1000 mV (рис. 11—13). Многозначные спирты в щелочной среде дают комплексные соединения различного типа. С повышением температуры поляризационная кривая становится значительно сложнее и начинает распадаться на ряд участков, что говорит о других реакциях, помимо электрохимической, протекающих в электролите. Результаты повторных опытов невоспроизводимы. При высоких температурах (60—80 °С) в электролите с добавкой глицерина или этиленгликоля выпадают осадки красноватого цвета на всей внутренней поверхности электролизера. Это говорит о том, что при высоких температурах эти добавки восстанавливают медь с двухвалентной до одновалентной Cu_2O. Красная закись меди Cu_2O осаждается на внутренних стенках электролизера. Эта побочная химическая реакция, протекающая во всей массе электролита, не дает возможности получить воспроизводимые результаты. Поэтому не удалось получить действительной зависимости поляризации от плотности тока.

ж) Для электролита, состоящего из сернокислой меди с добавкой пирофосфорнокислого натрия $Na_4P_2O_7$, наблюдается значительная поляризация (рис. 14). При введении добавки $Na_4P_2O_7$ в электролит вначале образуется белый осадок, повидимому, плохо растворимой соли $Cu_2P_2O_7$, переходящий затем в избытке $Na_4P_2O_7$ в комплекс $Na_2CuP_2O_7$; при образовании последнего белый осадок и муть исчезают. Повышенная поляризация может быть обусловлена или малой скоростью диффузии, или замедленной диссоциацией комплексных ионов.

з) При добавке аммиака к раствору сернокислой меди наблюдается значительная поляризация. Как известно из литературы [15], аммиак с раствором сернокислой меди образует ряд комплексных соединений типа $[(Cu(NH_3)_4]^{++} \cdot SO_4^{--}$, $[Cu(NH_3)_6]^{++} \cdot [SO_4^{--}$ и др. Поляризация обуславливается, очевидно, или медленной стадией диссоциации комплексного иона или замедленной скоростью диффузии комплексных ионов. Необходимо отметить, что при снятии поляризационных кривых при повышенных температурах результаты повторных измерений плохо воспроизводились, и поэтому не удалось получить действительной зависимости электродного потенциала от плотности тока. Плохая воспроизводимость результатов опыта, повидимому, может быть объяснена тем положением, что аммиак дает с медью различные комплексные соединения с координационным числом 2, 3, 4, 6 [15]. Устойчивость этих комплексов различна, особенно при повышенных температурах и потенциалах. Взаимное превращение комплексов до состояния равновесия происходит замедленно. Поэтому эффективная константа диссоциации меняется.

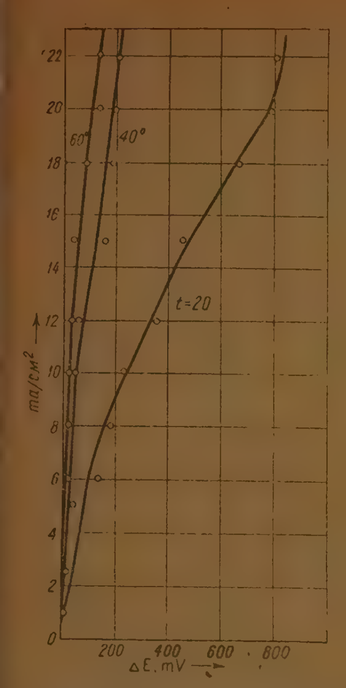


Рис. 10. Влияние температуры на поляризацию медного катода в растворе 0,2 *m* $CuSO_4$ + 2,5 *m* пиридина

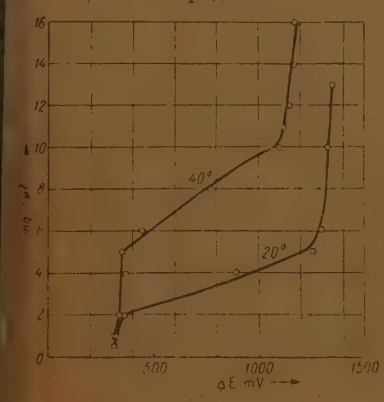


Рис. 11. Влияние температуры на поляризацию медного катода в растворе 0,1 *m* $CuSO_4$ + 2,5 *m* этиленгликоля + 0,5 *m* KOH

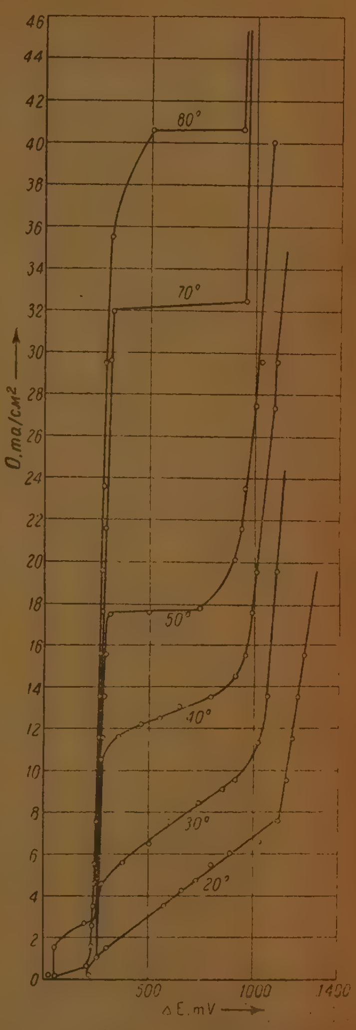


Рис. 12. Влияние температуры на поляризацию медного катода в растворе 0,1 *m* $CuSO_4$ + 1 *m* глицерина + 1,5 *m* NaOH

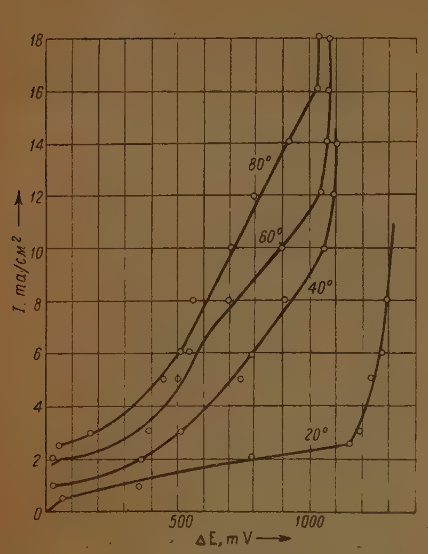


Рис. 13. Влияние температуры на поляризацию медного катода в растворе 0,1 m $CuSO_4$ + 1 m пентаэритрита

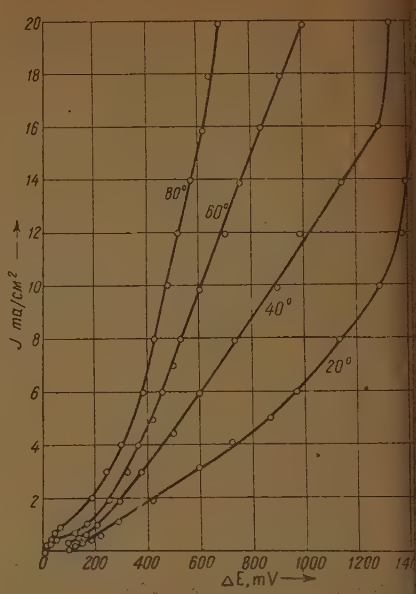


Рис. 14. Влияние температуры на поляризацию медного катода в растворе 0,1 m $CuSO_4$ + 0,2 m $Na_4P_2O_7$

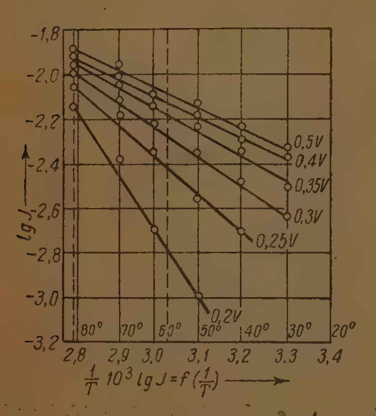


Рис. 15. Зависимость lg I от $\frac{1}{T}$ при постоянном потенциале для раствора 0,02 m $CuSO_4$ + 0,1 m $Na_2C_2O_4$

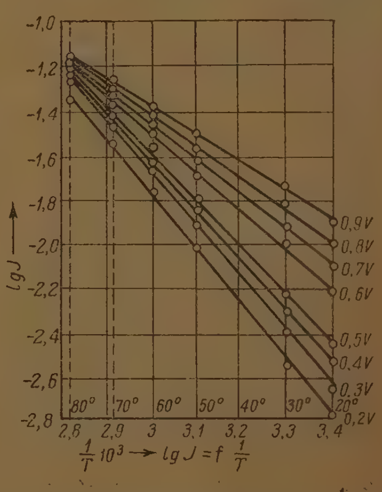


Рис. 16. Зависимость lg I от $\frac{1}{T}$ при постоянном потенциале для раствора 0,1 m $CuSO_4$ + 1 m моноэтаноламина

Для определения типа поляризации, т. е. природы медленной стадии, определяющей скорость электродного процесса, нами используется метод температурного влияния на скорость электрохимической реакции.

Для более подробного изучения типа поляризации мы выбираем комплексные электролиты с добавками: оксалат натрия, моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин и пирофосфорнокислый натрий.

В этих электролитах процессы, затемняющие основные изучаемые электрохимические явления при электролизе, отсутствовали.

Зависимость плотности тока I от температуры можно выразить следующим уравнением:

$$\lg I = \text{const} - \frac{A}{2{,}3\,RT},$$

где I — плотность тока, A — эффективная энергия активации.

Эффективная энергия активации может быть определена графически. Если откладывать $\lg I$ по оси ординат, а по оси абсцисс $\frac{1}{T}$, то наклон прямой дает $\frac{A}{2{,}3R}$. Так как наличие электрического поля у поляризованного электрода сказывается на энергии активации, необходимо проследить влияние температуры на скорость электрохимического процесса при условии равенства поляризации. В координатах $\lg I - \frac{1}{T}$ при постоянном потенциале $E = \text{const}$ наблюдается определенная линейная зависимость в довольно широком интервале потенциалов при электролитическом осаждении меди из различных комплексных электролитов. Как видно из приведенных кривых на рис. 15—18, угол наклона прямых меняется и зависит от природы комплексообразователя и поляризации. Вычисленные из угла наклона прямых величины энергии активации лежат в пределах: для электролита, содержащего 0,02 m $CuSO_4$ + 0,1 m $Na_2C_2O_4$ при ΔE = =0,2 V —6500 кал; 0,1 m $CuSO_4$ + 1 m триэтаноламина при ΔE = 0,3 V — —10500 кал; 0,1 m $CuSO_4$ + 1 m моноэтаноламина при ΔE = 0,3 V — —11000 кал; 0,1 m $CuSO_4$ + 0,2 m пирофосфорнокислого натрия при ΔE = =0,3 V — 4500 кал.

Необходимо отметить иное расположение прямых для электролитов, содержащих добавки пирофосфорнокислого натрия. В этом случае наклон прямых почти не меняется с поляризацией, и величина энергии активации находится в пределах 4500—5000 кал.

Представляет интерес проследить зависимость энергии активации от поляризации для различных комплексообразователей. На рис. 19 представлена зависимость $A = f(\Delta E)$.

Рассмотрение полученных данных приводит к следующему.

Для электролитов, содержащих такие комплексообразователи, как оксалат натрия, моноэтаноламин и триэтаноламин, зависимость энергии активации от поляризации совершенно отличается от соответствующей зависимости, наблюдаемой для электролита, содержащего в качестве комплексообразователя пирофосфорнокислый натрий. Для электролитов, содержащих добавки оксалата натрия, моноэтаноламина, триэтаноламина, каждая кривая имеет три отличных участка с плавным переходом между ними. При низких поляризациях, равных ΔE = 0,2 V при добавке оксалата, и при ΔE =0,3 V для моноэтаноламина и триэтаноламина величины энергии активации наибольшие. Повышение поляризации заметно снижает энергию активации. При достижении потенциала ΔE = 04 V для добавки оксалата натрия и при ΔE = 0,7—0,8 V для моноэтаноламина и триэтаноламина — величины энергии активации снижаются до порядка 3500—6000 кал, и дальнейшее повышение поляризации почти не сказывается на изменении величины энергии активации. Величина ее остается в пределах 3500—6000 кал. Наличие этих двух участков кривых характеризует раз-

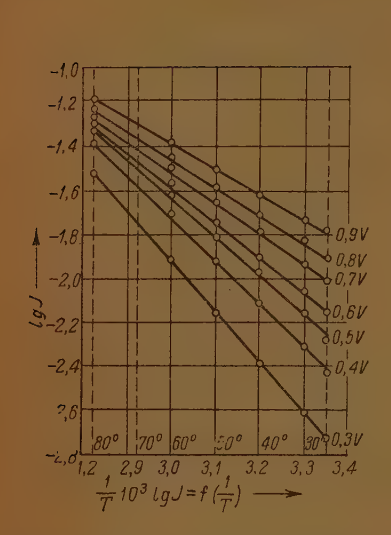


Рис. 17. Зависимость $\lg I$ от $\frac{1}{T}$ при постоянном потенциале для раствора 0,1 m $CuSO_4$ + 1 m триэтаноламина

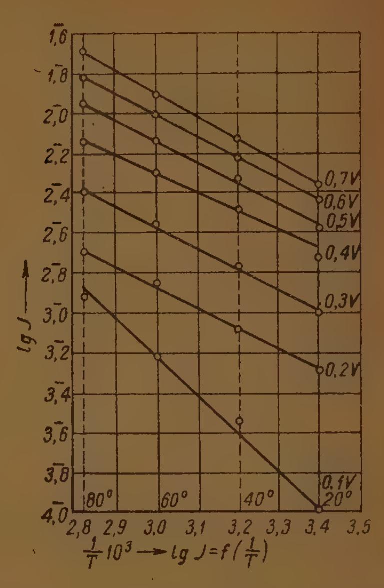


Рис. 18. Зависимость $\lg I$ от $\frac{1}{T}$ при постоянном потенциале для раствора 0,1 m $CuSO_4$ + 0,2 m $Na_4P_2O_7$

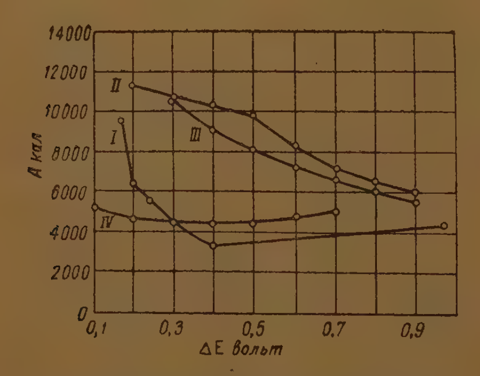


Рис. 19. Зависимость энергии активации от поляризации медного катода в растворе: *I* — 0,02 m $CuSO_4$ + 0,1 m $Na_2C_2O_4$; *II* — 0,1m $CuSO$ + 1 m моноэтаноламина; *III* — 0,1m $CuSO_4$ + 1 m триэтаноламина; *IV* — 0,1m $CuSO_4$ + 0, 2 m $Na_4P_2O_7$

чный механизм электролиза, меняющегося с изменением поляризации. Участки кривых, где наблюдается сильная зависимость величины энергии активации от поляризации, свидетельствуют о том, что в данном интервале имеет место химическая поляризация. Тормозящим процессом электролиза является замедленность распада комплексного иона, на что требуется дополнительная энергия силового поля электрода. Участки кривых, где величины энергии активации не изменяются с поляризацией и находятся в пределах 3500—6000 кал, свидетельствуют о том, что в данном интервале имеет место концентрационная поляризация. Тормозящим процессом электролиза при этом является скорость диффузии комплексных ионов меди к электроду. Эта смена механизмов происходит не скачком, а постепенно, на что указывает плавный ход кривых. Для электролита, содержащего комплексообразователь — пирофосфорнокислый натрий, — величина энергии активации почти не зависит от поляризации и находится в пределах 5000 кал. Это говорит о том, что величина энергии активации находится в пределах величин, характеризующих диффузионные процессы, и что фактором, лимитирующим скорость электродного процесса, является скорость диффузии, т. е. в этом случае проявляется концентрационная поляризация.

Выводы

1. Установлено, что при добавке в электролит комплексообразователя вызывается резкое торможение катодного процесса, сопровождающегося значительной поляризацией.

2. Установлено значительное влияние температуры на поляризацию. С повышением температуры поляризация для комплексных электролитов значительно уменьшается.

3. Вычислена эффективная энергия активации тормозящего процесса по установленной линейной зависимости между логарифмом силы тока и обратной величиной температуры, соблюдающейся в широком интервале поляризации.

4. Установлено, что в зависимости от природы комплексного соединения и его прочности наблюдается различный механизм катодного процесса, обусловленный или химической поляризацией или концентрационной.

5. При изучении механизма катодного процесса показана чрезвычайная продуктивность рассмотрения зависимости энергии активации от поляризации.

6. При исследовании зависимости эффективной энергии активации от потенциала катода установлен сложный механизм электродного процесса в изученных комплексных растворах. В зависимости от условий электролиза возможны различные механизмы электродного процесса с постепенным переходом одного в другой.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
13.II.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Leblanc u. Schick, Zs. phys. Chem., 46, 213, 1910.
2. М. Фольмер, Журн. физ. химии, 5, 319, 1934.
3. Э. С. Саркисов, Изв. АН СССР, отд. матем. и естеств. наук, 421, 1937.
4. А. И. Левин и О. А. Есин, Журн. общ. химии, 7, 1478, 1936.
5. S. Glasstone. Journ. Chem. Soc., London, 690, 1929; 1237, 1930.
6. О. А. Есин, Алфимова, Журн. физ химии 8, 137, 1936.
7. А. И. Левин, Журн. прикл. химии, 14, 68, 1941; Журн. физ. химии, 18, 53, 1944.

8. А. И. Левин, Журн. физ. химии, 15, 948, 1941.
9. А. И. Левин, Журн. физ. химии, 17, 247, 1943.
10. А. И. Левин, Журн. физ. химии, 19, 365, 1945.
11. T. Erdey-Gruz, Zs. phys. Chem., A 172, 157, 1935.
12. С. В. Горбачев и Б. П. Ангелопуло. Юбилейная научно-техническая конференция МХТИ им. Д. И. Менделеева. Тезисы докладов, 1945; С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950; Н. П. Жук, Диссертация под руководством С. В. Горбачева, МХТИ им. Менделеева, 1949.
13. В. И. Степанов, Курс органической химии, Госхимиздат, 1949.
14. A. Tettamanizi e B. Carli, Gazz. chim. ital., 63, 566, 1933.
15. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1945.
16. С. В. Горбачев, Н. П. Жук, Журн. физ. хим. 25, 841, 1951.

Цена 12 руб.

СОДЕРЖАНИЕ

...8944 Подписано к печати 10. XI. 1951 г. Печ. л. 10,61+1 вклейка
...-изд. л. 11,3 Формат бум. 70×108$^1/_{16}$. Бум. л. $3^5/_8$. Заказ 1455. Тир. 3500 экз.

...типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК ССС
на 1952 год

Название журнала	Количество номеров в год	Подписная цена в руб.
Астрономический журнал	6	72
Биохимия	6	72
Ботанический журнал	6	63
Вестник Академии Наук СССР	12	96
Вестник древней истории	4	120
Доклады Академии Наук СССР (без переплета)	36	360
Доклады Академии Наук СССР с 6 папками (коленкоровыми, с тиснением) для переплета	36	384
Журнал аналитической химии	6	36
Журнал высшей нервной деятельности им. И. П. Павлова	6	90
Журнал общей биологии	6	45
Журнал общей химии	12	180
Журнал прикладной химии	12	126
Журнал технической физики	12	180
Журнал физической химии	12	180
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	144
Записки Всесоюзного минералогического общества	4	30
Зоологический журнал	6	90
Известия Академии Наук СССР, серия биологическая	6	72
Известия Академии Наук СССР, серия геологическая	6	90
Известия Академии Наук СССР, серия географическая	6	54
Известия Академии Наук СССР, серия геофизическая	6	54

Название журнала	Количество номеров в год
Известия Академии Наук СССР, серия математическая	6
Известия Академии Наук СССР, серия истории и философии	6
Известия Академии Наук СССР, Отделение технических наук	12
Известия Академии Наук СССР, Отделение химических наук	6
Известия Академии Наук СССР, Отделение экономики и права	6
Известия Академии Наук СССР, серия физическая	6
Известия Академии Наук СССР, Отделение литературы и языка	6
Известия Всесоюзного географического общества	6
Коллоидный журнал	6
Математический сборник	6
Микробиология	6
Почвоведение	12
Прикладная математика и механика	6
Природа	12
Советское государство и право	12
Советская этнография	4
Успехи современной биологии	6
Успехи химии	12
Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова	6

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ

ГОРОДСКИМИ И РАЙОННЫМИ ОТДЕЛАМИ «СОЮЗПЕЧАТИ», ОТДЕЛЕНИЯМИ И АГЕНТСТВАМИ СВЯЗИ, ПОЧТАЛЬОНАМИ И ОБЩЕСТВЕННЫМИ УПОЛНОМОЧЕННЫМИ «СОЮЗПЕЧАТИ» НА ФАБРИКАХ И ЗАВОДАХ, В УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЯХ И УЧРЕЖДЕНИЯХ, А ТАКЖЕ В МАГАЗИНАХ «АКАДЕМКНИГИ»: МОСКВА, УЛ. ГОРЬКОГО 6; ЛЕНИНГРАД, ЛИТЕЙНЫЙ ПР., 53-а; СВЕРДЛОВСК, УЛ. БЕЛИНСКОГО, 71-в; ТАШКЕНТ, УЛ. К. МАРКСА, 29; КИЕВ, УЛ. ЛЕНИНА, 42; АЛМА-АТА, УЛ. ФУРМАНОВА, 129; ХАРЬКОВ, ГОРЯЙНОВСКИЙ ПЕР., 4/6

И ГЛАВНОЙ КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА»

Москва, Пушкинская ул., 23.